



Уральский  
федеральный  
университет

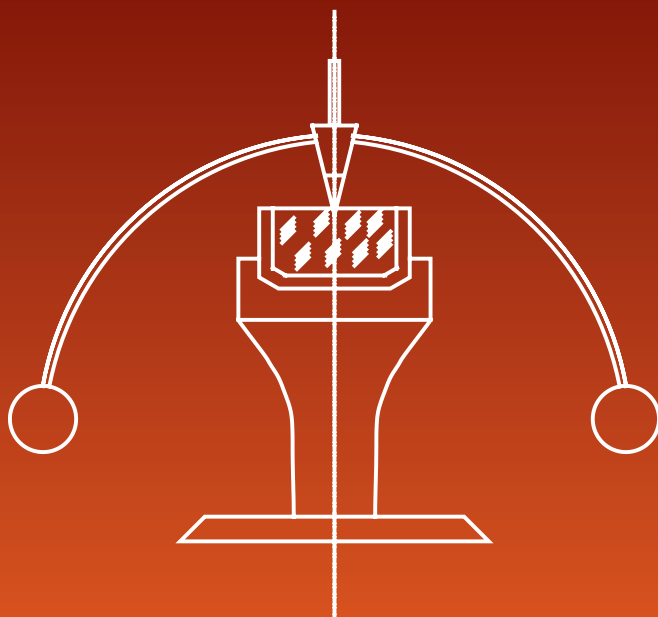
имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина

Институт новых материалов  
и технологий

**А. С. ТОЛКАЧЕВА  
И. А. ПАВЛОВА**

# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ

Учебное пособие





Министерство образования и науки Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

**А. С. Толкачева, И. А. Павлова**

# **ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ**

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом  
Уральского федерального университета  
для студентов вуза, обучающихся  
по направлениям подготовки  
18.03.01 и 18.04.01 —  
Химическая технология

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2018

УДК 666.6(075.8)

ББК 35.427я73

Т52

Рецензенты:

заведующая лабораторией химических источников тока ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии» Уральского отделения Российской академии наук д-р хим. наук *Л. А. Елишина*; главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем д-р хим. наук *М. В. Патракеев* («Институт химии твердого тела»)

Научный редактор — д-р техн. наук, проф. *И. Д. Кащеев*

**Толкачева, А. С.**

Т52      Общие вопросы технологии тонкой керамики: учеб. пособие / А. С. Толкачева, И. А. Павлова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 184 с.

ISBN 978-5-7996-2393-7

Пособие предназначено для изучения дисциплин «Теоретические основы технологии керамики», «Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», «Технология специальной керамики», «Физико-химические основы производства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Физико-химические основы производства материалов и изделий электроники и нанoeлектроники» для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01 и 18.04.01 — Химическая технология.

Библиогр.: 24 назв. Табл. 19. Рис. 24.

УДК 666.6(075.8)

ББК 35.427я73

ISBN 978-5-7996-2393-7

© Уральский федеральный  
университет, 2018

# Содержание

<b>Предисловие</b> .....	5
<b>1. Сырьевые материалы керамического производства</b> .....	6
1.1. Глины .....	6
1.2. Каолины.....	11
1.3. Бентониты.....	13
1.4. Отощающие материалы.....	13
1.5. Плавни .....	15
1.6. Оксид алюминия.....	19
1.7. Диоксид титана .....	21
<b>2. Способ выражения составов керамических масс</b> .....	22
<b>3. Основные переделы керамического производства</b> .....	23
3.1. Измельчение материалов .....	23
3.1.1. Теории измельчения .....	25
3.1.2. Кинетика помола .....	26
3.1.3. Мокрый помол и применение поверхностно-активных веществ (ПАВ).....	28
3.2. Разделение по крупности керамических порошков.....	29
3.3. Смешивание сырьевых компонентов керамической массы. Методы дозирования в технологии керамики.....	32
3.4. Методы приготовления керамических масс. Физико-химические свойства глинистого сырья .....	34
3.4.1. Приготовление порошкообразных масс при использовании башенных распылительных сушил (БРС).....	35
3.4.2. Получение пластичных керамических масс (ПКМ) и их свойства .....	36
3.4.3. Приготовление суспензий для литья .....	50
3.5. Методы формования керамических изделий .....	56
3.5.1. Полусухое прессование .....	56
3.5.2. Формование керамических изделий из пластичных масс. Разновидности метода.....	67
3.5.3. Литье керамических изделий в гипсовые формы.....	74
3.6. Процессы при сушке керамических масс и изделий.....	81
3.6.1. Поведение глин при нагревании.....	81
3.6.2. Уравнение сушки по Лыкову .....	85
3.6.3. Способы сушки.....	86

3.7. Процессы при спекании и обжиге .....	87
3.7.1. Классификация процессов спекания по участвующим фазам и механизму переноса вещества .....	87
3.7.2. Физико-химические процессы, происходящие при нагревании глины .....	90
3.7.3. Теории спекания .....	91
3.7.4. Факторы, определяющие выбор режима обжига .....	108
<b>4. Керамические глазури .....</b>	<b>110</b>
4.1. Классификация глазурей .....	110
4.2. Основные свойства глазурей .....	115
4.3. Методы нанесения глазурей на поверхность керамики .....	116
4.4. Влияние состава глазури на ее свойства .....	117
<b>5. Технология хозяйственного фарфора .....</b>	<b>119</b>
5.1. Виды хозяйственного фарфора .....	120
5.2. Сырьевые материалы для производства хозяйственного фарфора .....	123
5.3. Технология хозяйственного фарфора .....	128
<b>6. Технология фаянса .....</b>	<b>141</b>
<b>7. Технология санитарно-строительной керамики (ССК) .....</b>	<b>146</b>
<b>8. Электротехнический фарфор .....</b>	<b>158</b>
8.1. Классификация фарфоровых изоляторов .....	159
8.2. Сырьевые материалы для производства высоковольтного электрофарфора .....	160
8.3. Расчет фазового состава электротехнического фарфора по его химическому составу и температуре обжига .....	162
8.4. Составы масс для производства электротехнического фарфора .....	166
8.5. Технологическая схема производства электротехнического фарфора .....	169
8.6. Обжиг изоляторов .....	175
8.7. Глазурование изделий ЭТФ .....	176
8.8. Технические требования к электротехническому фарфору .....	177
8.9. Пути повышения качества высоковольтного фарфора .....	178
<b>Библиографический список .....</b>	<b>180</b>

---

## Предисловие

**У**чебное пособие предназначено для подготовки студентов по направлению — Химическая технология образовательной программы «Технология высокотемпературных неметаллических конструкционных и функциональных изделий и наноматериалов» по образовательным траекториям «Химическая технология керамики и нанокерамических материалов» и «Технология материалов электронной техники и нанoeлектроники». Пособие содержит теоретические основы производства керамики. Рассмотрены основные сырьевые материалы, предназначенные для производства керамических изделий, и основные переделы керамических производств. Пособие также предназначено для выполнения выпускной квалификационной работы бакалавра и магистерских диссертаций и научно-исследовательской работы магистра.

---

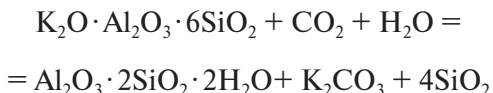
# 1. Сырьевые материалы керамического производства

## 1.1. Глины

---

Глины представляют собой природные водные силикаты глинозема с различного рода примесями. Находятся в природе в тонкодисперсном состоянии, способны при замешивании с водой давать пластичное, поддающееся формованию тесто, которое после сушки и обжига теряет пластичность и приобретает значительную механическую прочность. Глины различаются по химическому и минеральному составу, свойствам и областям применения. Область применения глины в зависимости от химико-минерального состава определяет ГОСТ 9169–75 «Сырье глинистое для керамической промышленности Классификация» [1].

*Образование глин в природе.* Глины являются продуктом разложения полевошпатовых горных пород в результате длительного воздействия атмосферных явлений: ветра, дождя, мороза, и др. по следующей реакции:



По происхождению глины делятся на несколько типов:

1. *Элювиальные* (первичные) глины — оставшиеся на месте разложения (содержат остатки коренных горных пород, в т. ч. кварца).



2. *Делювиальные* (вторичные) — переотложенные, перенесенные ледником, ветром и водой (неоднородные по химическому составу).

3. *Аллювиальные* — отложения, состоящие из обломочных материалов, различной степени окатанности и сортировки. Содержат много крупнозернистых включений.

4. *Бентонитовые* — каллоидные глины, минеральную основу которых составляет монтмориллонит.

*К глинистым минералам* относятся:

**Каолинит** с химической формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , структурной формулой  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ . Плотность каолинита составляет  $2,60 \text{ г/см}^3$ . Каолинит имеет слоистое строение с пакетом открытого типа, толщина пакета  $7,2 \text{ \AA}$ , сингония моноклинная. Имеет совершенную спайность. Внутри пакета действуют силы ионной связи, между пакетами более слабые силы Ван-дер-Ваальса. Каолинит физико-химическим образом взаимодействует с водой с образованием сорбционного комплекса. Составляет основу огнеупорных глин [2].

**Монтмориллонит** с химической формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , структурной формулой —  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Плотность  $2,00\text{--}2,50 \text{ г/см}^3$ . Монтмориллонит имеет слоистое пакетное строение с пакетом закрытого типа. Толщина пакета от  $9,6$  до  $21 \text{ \AA}$ . Внутри пакета действуют силы ионной связи, между пакетами более слабые силы Ван-дер-Ваальса. Слабая связность пакетов обеспечивает высокую степень набухания и диспергирования в воде. При взаимодействии с водой закрытый пакет может раскрываться, поэтому глины, содержащие монтмориллонит, обладают чрезвычайно высокой пластичностью и набухают в воде. Монтмориллонит обладает высокой адсорбционной способностью и высокой емкостью катионного обмена. Входит в состав как огнеупорных, так и легкоплавких глин.

**Иллиты** (гидроглины) со структурной формулой  $\text{KAl}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$ , плотностью  $2,60\text{--}2,90 \text{ г/см}^3$ . Иллиты имеют слоистое пакетное строение с пакетом закрытого типа. В ги-

дрослюде имеется сетка катионов, находящихся в октаэдрической координации. Эта сетка находится между двумя слоями обращенных внутрь и связанных друг с другом тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Существует несколько разновидностей иллитов:

*Мусковит* (белая калийная слюда)  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ :

- серицит,
- фуксит.

*Биотит* (черная слюда) со структурной формулой  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ .

*Вермикулит* — продукт гидратации биотита  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании вермикулит вспучивается в несколько раз. Минерал представляет собой основу для получения теплоизоляционных материалов.

Гидрослюда не разбухают. Слои в гидрослуде расположены довольно беспорядочно. При обжиге гидрослюда наблюдается раннее спекание, благодаря образованию жидкой фазы из-за присутствия катионов калия, магния, железа. Гидрослюда входят в состав как огнеупорных (в качестве примеси), так и легкоплавких глин (основа).

*Хлориты* представляют собой алюмосиликаты магния, железа, никеля, хрома с плотностью  $2,60\text{--}2,90 \text{ г/см}^3$ . Имеют большое разнообразие химического состава, обусловленное изоморфными замещениями в составе хлоритов. Магнезиальные хлориты: пеннин, клинохлор, прохлорит. Железистый хлорит — тюренгит.

Большое сходство между пакетами глинистых минералов: каолинита, монтмориллонита, гидрослюда приводит к образованию смешанных глинистых минералов.

**Примеси в глинах** встречаются в виде свободного кремнезема, полевых шпатов, карбонатов кальция и магния, железистых минералов, гипса, растворимых солей и др.

Свободный кремнезем встречается в глинах в виде кварцевого песка в количестве от нескольких процентов и больше.

По ГОСТ 9169–75 глины по содержанию свободного кремнезема разделяются на следующие группы, %:

- с низким содержанием до 10;
- со средним содержанием до 25;
- с высоким содержанием выше 25.

Кварцевые пески уменьшают связующую способность глин, уменьшают усадку, пластичность. Крупные частицы песка улучшают сушильные свойства глин и повышают трещиностойкость.

Карбонаты (известняк, доломит) в виде крупных включений после обжига изделий вызывают их разрушение. Если эти примеси в тонкодисперсном состоянии и равномерно распределены, то они лишь уменьшают огнеупорность глины и ее пластичность.

Водорастворимые соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) и гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  являются вредными примесями. По содержанию водорастворимых солей глины подразделяют на следующие группы:

- с низким содержанием от 1 до 5 мг экв/100 г глины;
- со средним 5–10 мг экв/100 г глины;
- с высоким содержанием свыше 10 мг экв/100 г глины.

Содержание водорастворимых солей в глинах определяют по ГОСТ 21216–2014. В глине водорастворимые соли встречаются также в виде  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$  — глауберита,  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$  — вандгоффита,  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — полигалита. Для устранения «высолообразования» используют фильтр-прессование при получении керамической массы или добавляют  $\text{BaCO}_3$  с осаждением  $\text{BaSO}_4$ . Наличие гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ухудшает все свойства глины, например, снижает способность к разжижению электролитами.

Железосодержащие примеси в глинах встречаются в виде  $\text{FeS}_2$  — пирита (серный колчедан),  $\text{FeCO}_3$  — сидерита,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — лимонита,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — гидрогематита,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — гётита. Проявляются эти примеси в виде плавня, мушки. Для их определения выполняют огневую пробу.

Примеси, не вредящие свойствам глин: циркон, турмалин, авгит, гранат, роговая обманка, полевые шпаты, пегматиты, дистен, тальк. Химико-минеральный, гранулометрический состав глин определяет их применение.

Диаграмму оценки пригодности глин для производства керамических изделий, исходя из химического состава, предложил А. И. Августиник (рис. 1). По осям координат — отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  от 0 до 0,5 и суммарное содержание примесных оксидов — в мольных долях. Глины, обладающие различными техническими свойствами, занимают в этой диаграмме соответствующие участки. На оси ординат кружком обозначен теоретический состав каолинита [2].

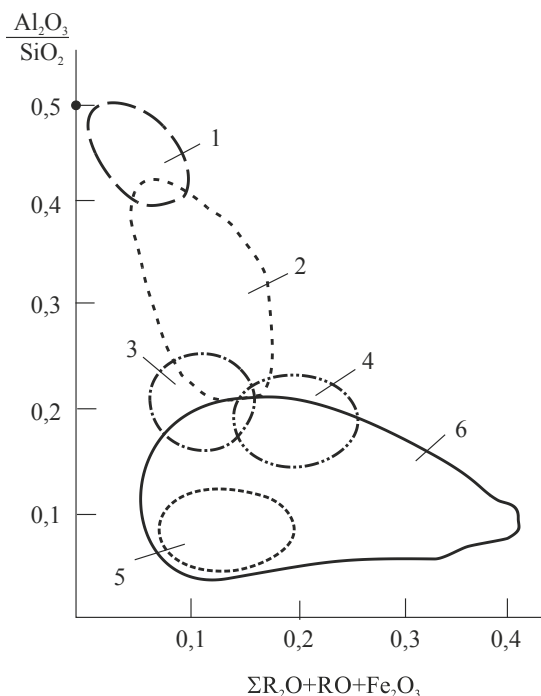


Рис. 1. Диаграмма А. И. Августиника

Каолины и глины, пригодные для производства огнеупорных материалов, располагаются на участке 1; глины, пригодные для производства плиток для пола, канализационных труб, кислотоупоров, керамического камня — участке 2; гончарные и терракотовые глины — на участке 3; черепичные — участке 4; клинкерные — участке 5; кирпичные глины охватывают наибольший участок — 6, включающий участки 5, 4 и 3.

## 1.2. Каолины

Каолины — пластичное керамическое сырье, горная порода осадочного происхождения, в природном виде находится в тонкодисперсном состоянии. Основной минерал в каолинах — каолинит, который образуется в результате выветривания или гидротермально-метасоматического изменения алюмосиликатных пород разного возраста и геологических формаций. Каолинит состоит из мельчайших шестигранных кристалликов. Идеальная кристаллическая структура каолинита моноклинной сингонии сложена бесконечными листами: кремний-кислородные тетраэдры имеют три общих кислорода и связаны попарно через свободные вершины алюминием и гидроксилем [3].

Отличие каолинов от глины:

- 1) в составе каолина находится один глинистый минерал — каолинит, а глины — полиминеральное сырье;
- 2) каолины меньше, чем глины, загрязнены оксидами железа и титана;
- 3) каолины более грубодисперсны, чем глины, поэтому менее пластичны;
- 4) каолины содержат в составе большее количество химически связанной воды.

Природные каолины представляют собой смесь каолина (45–50 %) и кварца. В технологии тонкой керамики исполь-

зуются обогащенные каолины сухим или мокрым способом. Лучшие по качеству каолины — сухого обогащения. Требования к каолинам для керамической промышленности приведены в ГОСТ 21286—82.

Каолиновый шликер склонен к тиксотропии. Тиксотропия — это способность дисперсных систем к самопроизвольному и обратимому восстановлению прочности и эффективной вязкости во времени после разрушения структуры. У шликеров, обладающих склонностью к тиксотропии, показатель ареометрической плотности ( $\rho_a$ ) больше, чем пикнометрической ( $\rho_n$ ). Показатель упругости (ПУ) рассчитывают по разнице плотностей:

$$\rho_a - \rho_n = \text{ПУ}. \quad (1)$$

С повышением ПУ снижается качество каолина. При повышении влажности каолинового шликера наступает равенство между ареометрической и пикнометрической плотностью. Влажность, соответствующая указанному равенству ( $\rho_a = \rho_n$ ), называется порогом структурообразования.

Преимущества введения каолина в составы керамических масс:

- каолины хорошо разжижаются под действием традиционных электролитов в сравнении с глинами,
- введение каолина повышает белизну керамических масс,
- введение каолина ведет к хорошей муллитизации керамической массы.

Для характеристики каолинита используется индекс кристалличности Хинкли (ИХ), определяемый по данным рентгенографического анализа и являющийся интегральной характеристикой, отражающей совершенство структуры каолинита и особенности строения его слоев: упорядоченность их взаимного расположения, изоморфизм, блочность кристаллов и размеры этих блоков. На величину ИХ оказывают влияние примеси. ИХ определяется как

$$C = \frac{A+B}{A_t}, \quad (2)$$

где  $A$  — интенсивность пика по  $\{110\}$ ;  $B$  — интенсивность пика по  $\{111\}$ ;  $A_t$  — общая интенсивность по  $\{020\}$ .

Если  $C > 1$ , то каолин хорошо окристаллизован. Энергия активации удаления химически связанной воды характеризуется ИХ. Чем больше ИХ, тем больше энергия активации. Быстрее спекаются хорошо окристаллизованные каолины, при этом они обеспечивают лучшую кристаллизацию муллита [4].

### **1.3. Бентониты**

Минеральной основой бентонитов является монтмориллонит. В природном виде бентониты представляют собой весьма тонкодисперсное вещество. Обладают высокой пластичностью и набухаемостью в воде. Введение бентонита в составы керамических масс позволяет снизить содержание в них пластичных компонентов, оксидов железа и титана, а также повысить механическую прочность полуфабриката после сушки. Качество бентонита оценивают бентонитовым числом (БЧ) по ГОСТ 21282–93. Самые качественные имеют БЧ=100.

### **1.4. Отощающие материалы**

Отощающие материалы используют в целях снижения усадки и деформации изделий при сушке и обжиге. Они облегчают процесс сушки, сокращают его продолжительность, уменьшают усадку изделий. В качестве отошителей используют: кварцевый песок, кварцевые отходы (отходы обогащения каолинов), шамот, бой изделий утильный и политой.

Кварц представляет собой одну из полиморфных модификаций кремнезёма с плотностью  $2,655 \text{ г/см}^3$ , температурой плавления  $1610^\circ\text{C}$ . Кремнезем известен в одной аморфной и семи кристаллических модификациях [5]. Основными кристаллическими формами кремнезема по диаграмме Феннера (рис. 2) является кварц, кристобалит и тридимит. Оксид кремния в природе обычно находится в виде  $\beta$ -кварца, а тридимит в природе не встречается. В технологии тонкокерамических производств наиболее пригоден жильный кварц или кварц, содержащийся в пегматитах. Согласно ГОСТ 7031–75, кварцевые пески для тонкой керамики должны содержать кремнезема не менее 95 % в первом сорте и 93 — во втором, оксидов железа и титана соответственно не более 0,2 и 0,3 %.

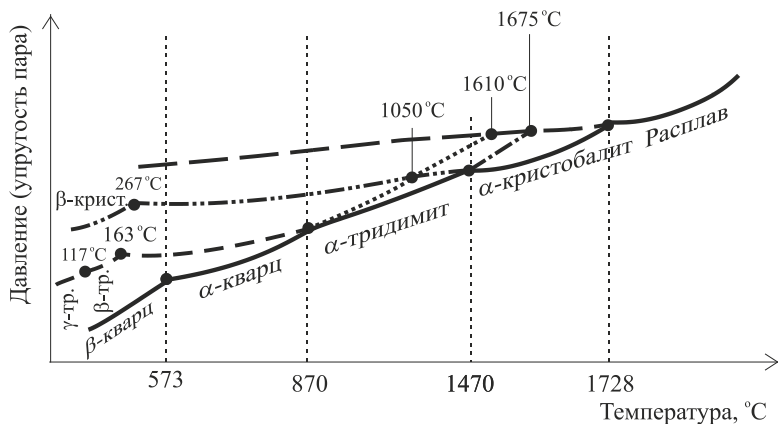


Рис. 2. Диаграмма Феннера

Схема полиморфных превращений кремнезема по Феннеру приведена на рис. 2. Модификации кремнезема имеют одинаковый химический состав, отличаются только кристаллической структурой, физическими и термодинамическими свойствами. Модификационные превращения связаны с изменениями объема ( $\Delta V$ ), в %, а также низкой и высокой скоростью реакции:



1.  $\beta$  кварц  $\rightarrow$   $\alpha$  кварц ( $573^\circ\text{C}$ )  $\Delta V = +0,82$  (высокая);
2.  $\alpha$  кварц  $\rightarrow$   $\alpha$  кристобалит ( $1050^\circ\text{C}$ )  $\Delta V = +15,4$  (низкая);
3.  $\alpha$  кварц  $\rightarrow$   $\alpha$  тридимит ( $870^\circ\text{C}$ )  $\Delta V = +16$  (низкая);
4.  $\gamma$  тридимит  $\rightarrow$   $\beta$  тридимит ( $117^\circ\text{C}$ )  $\Delta V = -0,2$  (высокая).

В отношении кварцевых песков имеется общее указание — для целей керамической промышленности они не должны быть пылеваты, размеры зерен желательны иметь 0,25–0,5 мм. Большое практическое значение для фарфорового производства имеют кварцевые отходы после обогащения каолинов [6]. Они могут вполне обеспечить потребность производства тонкой керамики. Эти отходы содержат после промывки некоторое количество каолинита и гидрослюда, а следовательно, повышенное количество глинозема, оксида кальция и оксида калия.

## 1.5. Плавни

В качестве плавней используют материалы с относительно невысокой температурой плавления или образующие с другими компонентами массы легкоплавкие эвтектики. Плавни, используемые в производстве керамических изделий, предназначены для снижения температуры спекания различных масс и растекания глазурей. Жидкая фаза, образовавшаяся в процессе обжига, оказывает растворяющее воздействие на частицы массы и способствует структурообразованию при более низких температурах. Изделия получают плотноспеченными при умеренной температуре обжига за счет твердо-жидкостного спекания. В качестве плавней используют полевые шпаты, пегматиты, плагиоклазы, перлит, нефелиновый сиенит, искусственно синтезированные плавни — спеки и полуспеки, стеклобой, фритту [7].

**Полевые шпаты** относятся к каркасным алюмосиликатам с общей формулой радикала  $[\text{Al}_x\text{Si}_{n-x}\text{O}_{2n}]^{x-}$ . Наличие в каркас-

ных силикатах больших пустот способствует размещению в них крупных катионов с малыми зарядами:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . Калиевый полевой шпат (КПШ)  $KAlSi_3O_8$  в триклинной модификации называют микроклином, а в моноклинной — ортоклазом. Натриевый полевой шпат (НПШ)  $NaAlSi_3O_8$  (альбит) и кальциевый полевой шпат  $Ca[Al_2Si_2O_8]$  (анортит) образуют непрерывный ряд твердых растворов — плагиоклазов [3].

В расплаве НПШ  $NaAlSi_3O_8$  интенсивно растворяются метакраинит и кварц. Плавится НПШ конгруэнтно при 1118 °С. Имеет короткий интервал плавкости, резкое падение вязкости при повышенной температуре, что создает трудности для технологии.

КПШ  $KAlSi_3O_8$  плавится при 1070 °С инконгруэнтно с образованием лейцита, имеющего температуру плавления 1686 °С, и вязкого кремнезесодержащего расплава. Имеет широкий интервал плавкости. В расплавленном состоянии обладает большей вязкостью, чем НПШ, что снижает деформируемость изделий при обжиге. В расплаве КПШ интенсивно растворяются метакраинит и кварц [2].

Кальциевый полевой шпат  $Ca[Al_2Si_2O_8]$  плавится конгруэнтно при 1550 °С. Высокая температура плавления ограничивает его применение в качестве плавня в технологии керамики. Играет роль плавня только при совместном введении с щелочесодержащими плавнями. Расплав обладает высокой подвижностью в связи с быстрым снижением вязкости. В расплаве анортита не растворяются метакраинит и кварц.

Полевошпатовые породы, проросшие кварцем, содержание которого достигает 30—35 %, называют пегматитами. Их эффективно используют в керамических массах в качестве заменителей полевых шпатов. Полевые шпаты очень неоднородны по составу. Содержание в них оксида железа (III) не должно превышать 0,3 %, суммарное содержание оксидов кальция и магния — 2 %, соотношение содержания  $K_2O/Na_2O$  (калиевый модуль) должно быть больше 2.

Для скоростных режимов обжига используют нефелин — это щелочная глубинная интрузивная порода (продукт кристаллизации магмы в глубинах земной коры), содержащая смесь минералов нефелина, микроклина и альбита с различными добавками. При общем высоком содержании щелочных оксидов (до 18–20 %) калиевый модуль низкий (меньше 1).

*Поведение полевых шпатов при нагревании* изучают методами дилатометрии и дифференциального термического анализа (ДТА). При нагреве калиевого полевого шпата в интервале температур 1300–1360 °С происходит увеличение объема на величину 1,5–8,5 % и плагиоклазов — на 10–11 %. Для определения оплавления полевого шпата проводят огневую пробу. Порошок плавня пропускают через сито 006, формуют образцы высотой и диаметром 3 мм. Определяют начальное оплавление ребра, образование полусферы и полное плавление.

Полевые шпаты имеют совершенную спайность, поэтому к ним применимы принципы термического дробления по следующей схеме: куски полевого шпата → дробление (щековая дробилка) → мойка → обжиг во вращающейся печи при температуре порядка 800–900 °С → резкое охлаждение в холодильниках → среднее дробление (щековая, конусно-инерционная дробилка) → грубый помол → ситовая и магнитная очистки.

Иногда есть необходимость использовать многокомпонентные плавни. При этом необходимо определить минимальную температуру эвтектики. Используют метод Эпштейна — Коулленда. Когда возможность химического взаимодействия сведена к минимуму, эвтектику определяют 2 способами:

1. По числу атомов в молекуле.

Точки для построения кривых ликвидуса получают по формуле

$$T = \frac{T_i}{1 - \frac{\ln x_i}{N_i}}, \quad (3)$$

где  $T$  — температура плавления смеси при любой задаваемой концентрации  $i$ -го компонента;  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента;  $T_i$  — температура плавления  $i$ -го компонента;  $N_i$  — число атомов в молекуле  $i$ -го компонента.

2. По А. С. Бережному:

$$T_n = T_m \left( \frac{T_m}{T_{m-1}} \right)^{(m-1)(1-m/n)} \quad (4)$$

где  $T_n$  — минимальная эвтектическая температура в системе из  $n$  компонентов;  $m$  — число компонентов низших подсистем,  $T_m$  — температура плавления низших подсистем.

**Тальк** — минерал, имеющий формулу  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в котором магний может быть изоморфно замещен на катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . В сырье тальк почти не встречается в виде отдельных кристаллов, а образует скрытокристаллические листовидные агрегаты, плотные или чешуйчатые по текстуре. Плотная порода со скрытокристаллической структурой и жирным блеском носит название стеатит [8].

Тальк широко применяют в качестве основного сырья при производстве форстеритовой, клиноэнстатитовой (стеатитовой) и кордиеритовой керамики. Небольшая добавка талька в керамические массы для облицовочных плиток, электроизоляционного фарфора, технической и бытовой посуды способствуют повышению термостойкости изделий благодаря образованию фазы кордиерита, обладающей малой величиной термического коэффициента линейного расширения.

Тальк характеризуется моноклинной сингонией, пластинчатым строением, слоистой структурой, твердостью по шкале Мооса 1, плотностью  $2,60 \text{ г/см}^3$ , гидрофобностью. Связи внутри пакета ионные — очень прочные, между пакетами — слабые. Трудно размалывается, в измельченном виде белого цвета, прилипает к гладким поверхностям.

*Поведение талька при нагревании* изучают методом ДТА. При нагревании талька происходят эндотермические эффекты:

при 200 °С — удаление сорбционной воды,

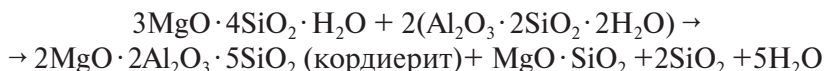
при 850–1000 °С — удаление химически связанной воды,

выше 1000 °С происходит реакция:



$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  — метасиликат, обладающий полиморфизмом, который сопровождается объемными изменениями (с этим явлением связано старение стеатитовой керамики). Тальк спекается при 1300–1350 °С, имеет узкий интервал спекания. Добавки  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  расширяют интервал спекания, добавка  $\text{CaO}$  — сужает.

В глиносодержащем составе массы происходит реакция:



## 1.6. Оксид алюминия

В промышленности оксид алюминия выпускают в виде технического глинозема и электрокорунда. Его используют как основное сырье для производства корундовой и высокоглиноземистой керамики. Оксид алюминия имеет три основные кристаллические модификации (рис. 3). В природе встречается только  $\alpha$ -форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира. При термической обработке гидроксидов алюминия образуется  $\gamma$ -форма. При 1100–1200 °С  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  начинает необратимо переходить в  $\alpha$ -форму. При отсутствии минерализаторов процесс совершается медленно, для его полного завершения в прием-

лемые сроки требуется температура 1400–1450 °С. Превращение  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ -форму сопровождается уменьшением объема на 14,3 %, что необходимо учитывать при построении технологического процесса. Третья модификация —  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  — это группа алюминатов, химический состав которых может быть представлен формулами  $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . Технический глинозем получают преимущественно из бокситов — горной породы, состоящей в основном из гидроксидов алюминия. Его особенность в том, что полученный таким способом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  представляет собой пористые сферолиты диаметром 20–70 мкм. Такое строение затрудняет спекание и получение плотных изделий, поэтому такой глинозем предварительно измельчают до размеров частиц менее 3 мкм [2].

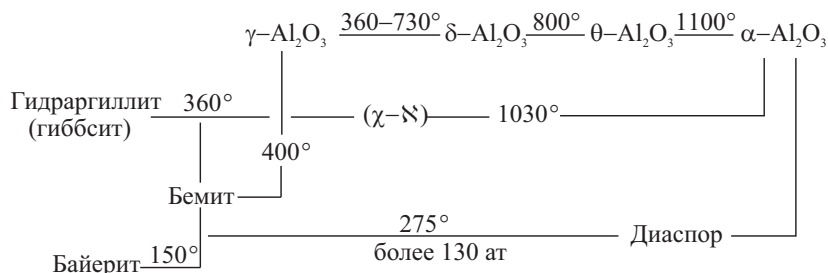


Рис. 3. Модификации оксида алюминия (по А. И. Августинику)

Электрокорунд получают плавкой технического глинозема или боксита в электрических дуговых печах. В первом случае образуется белый электрокорунд, во втором — так называемый нормальный (черный). В белом содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 98 %, в нормальном 91–95 %. В производстве керамики используют только белый электрокорунд, представляющий собой  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Плотность  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  равна 4 г/см<sup>3</sup>,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — 3,70 г/см<sup>3</sup>. Твердость корунда по шкале Мооса 9. Корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) — имеет гексагональную кристаллическую решетку, температура плавления

ния 2050 °С. В кубической сингонии кристаллизуется  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отличительная особенность спеченного глинозема — высокая механическая прочность при высоких температурах до 1950 °С.

### 1.7. Диоксид титана

Устойчивая модификация TiO<sub>2</sub> — рутил, имеет тетрагональную сингонию, плотность 4,20–4,30 г/см<sup>3</sup>, твердость по Моосу 6. В эту форму необратимо переходят низкотемпературные модификации анатаз и брукит при температурах 915 и 650 °С соответственно. В чистом виде TiO<sub>2</sub> в природе не добывается, его получают путем химической переработки титаносодержащих руд: ильменита FeTiO<sub>3</sub>, сфена CaTiSiO<sub>5</sub>, перовскита CaTiO<sub>3</sub>. Для керамической промышленности выпускают диоксид титана марки «конденсаторный». Согласно требованиям к этой марке, TiO<sub>2</sub> должно содержаться не менее 99 %, не более, %: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,1, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,05, SO<sub>3</sub> — 0,4, влаги — 0,5. При использовании метода терморазложения и химического соосаждения применяют водорастворимые соли серной, азотной, соляной и других кислот. Серно-кислые и азотно-кислые соли содержат прочносвязанную кристаллизационную воду, поэтому для производства берутся в виде кристаллогидратов.

---

## 2. Способ выражения составов керамических масс

**Ф**ормула Зегера — условное выражение составов фарфоро-фаянсовых масс и глазурей, когда последовательно записывают содержание в мольных долях щелочных и щелочно-земельных оксидов, затем полуторных и кислых оксидов. При этом коэффициент при сумме щелочных и щелочно-земельных оксидов принимают за единицу и соответственно поднимают коэффициенты у других оксидов:

$$1(R_2O + RO)nR_2O_3 \cdot mRO_2$$

Обобщающий показатель составов фарфорофаянсовых масс и глазурей — коэффициент кислотности (КК) ввели Роберт Барта и А. И. Августиник [2]:

$$KK = \frac{SiO_2}{(R_2O + RO) + 3R_2O_3}. \quad (5)$$

Коэффициент кислотности представляет собой молярное отношение эквивалентов кислотных компонентов, причем  $Al_2O_3$  относится к компонентам с основным характером. Известен двойственный характер поведения  $Al_2O_3$  в стеклах:  $Al^{3+}$  может находиться в тетраэдрической и октаэдрической координации. Если катион находится в тетраэдрическом окружении, он может изоморфно замещать часть кремнекислородных тетраэдров и приобретать их свойства. Чем ниже КК, тем больше термостойкость материала, меньше опасность деформации материала при обжиге, но ниже просвечиваемость за счет меньшего количества стеклофазы.



---

## 3. Основные пределы керамического производства

### 3.1. Измельчение материалов

---

**С**одержание в порошке различных фракций (крупных, средних и мелких) называют зерновым, или гранулометрическим составом. Фракцией называют диапазон размеров частиц между заданными минимальным и максимальным значениями. Порошки, содержащие частицы одного размера, называют монофракционными, или монодисперсными. По дисперсности используемых частиц различают два вида масс: тонко- и грубозернистые.

Зерновой (гранулометрический) состав описывают следующими характеристиками:

- распределением частиц по размерам,
- средним размером частиц,
- фракционным составом,
- значением удельной поверхности (отношением межфазной поверхности порошка к его объему или массе).

Гранулометрический состав пластичных сырьевых материалов определяют ситовым, седиментационным, колориметрическими методами и методом определения удельной поверхности. Ситовый метод определения гранулометрического состава заключается в рассеивании частиц порошка сухим или мокрым способом с применением сит. Седиментационный анализ основан на законе Стокса. Частицы, имеющие разные размеры,

следовательно, и массу, падают в среде заданной вязкости с разной скоростью. Сила, вызывающая оседание частицы, — сила тяжести определяется по формуле

$$F = \frac{3}{4} \pi r^3 (\rho_{\text{гл}} - \rho_{\text{ж}}) g, \quad (6)$$

где  $r$  — радиус оседающей частицы;  $\rho_{\text{гл}}$  — плотность глинистой частицы;  $\rho_{\text{ж}}$  — плотность жидкости;  $g$  — ускорение свободного падения.

Сопротивление среды движению частицы оказывает сила трения между вязкой средой и частицей и определяется по формуле

$$W_{\text{ст}} = 6\pi r \eta v, \quad (7)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость жидкости;  $v$  — скорость движения частицы.

Уравновешивание обеих сил выражается законом Стокса при допущении, что все частицы имеют шарообразную форму:

$$v = \frac{2}{9} g r^2 \frac{(\rho_{\text{гл}} - \rho_{\text{ж}})}{\eta}. \quad (8)$$

$$v = \frac{H}{\tau}, \quad (9)$$

где  $H$  — глубина отбора пробы;  $\tau$  — продолжительность оседания.

Сырье для керамического производства поступает на заводы в виде кусков различной формы и размеров. Измельчение крупных и средних кусков называется дроблением, а мелких — помолом. Суть процесса измельчения (дробления и помола) состоит как в разрыве поверхностного слоя материала, для которого сила связи частиц определяется поверхностной энергией, так и в разединении внутренних частиц материала, которые связаны между собой объемными силами сцепления. Результат измельчения характеризуется степенью измельчения  $n$  — отношением поперечного размера наиболее крупных кусков до измельчения  $D$  к поперечному размеру наиболее крупных кусков после измельчения  $d$ :

$$n = D/d. \quad (11)$$

### 3.1.1. Теории измельчения

1. Теория Реттингера. Сущность теории заключается в том, что работа, затраченная на измельчение материала, пропорциональна вновь образующейся поверхности. Работа, затраченная на образование новой поверхности, зависит только от степени измельчения. Теория имеет значение больше при тонком помоле, когда велики поверхности измельчаемого материала.

$$A = \sigma_1 \Delta S + k_p \Delta S + k' \Delta S = b \Delta S, \quad (12)$$

где  $\sigma_1$  — коэффициент, учитывающий поверхностное натяжение твердого тела;  $k_p$  — коэффициент затрат энергии на аморфизацию поверхностного слоя;  $k'$  — коэффициент, учитывающий тепловые потери;  $\Delta S$  — вновь образующаяся поверхность.

Использование при измельчении поверхностно-активных веществ (ПАВ)  $\sigma_1$  можно уменьшить.

2. Теория Кика — применима при грубом дроблении материала. Сущность теории заключается в том, что работа, затраченная на измельчение материала, пропорциональна вновь полученному объему:

$$A = P \cdot \varepsilon, \quad (13)$$

где  $A$  — затраченная энергия, приводящая к деформации тела;  $P$  — действующие усилия, вызывающие деформацию, при определенном значении материал рушится;  $\varepsilon$  — деформация, удлинение:

$$\varepsilon = \frac{PL}{2FE}, \quad (14)$$

где  $L$  — размер куска измельчаемого материала;  $F$  — площадь поперечного сечения куска измельчаемого материала;  $E$  — модуль упругости.

$$A = \frac{P^2 L}{2FE}. \quad (15)$$

$$\sigma = \frac{P}{F}, \quad (16)$$

где  $\sigma$  — напряжение, которое приводит к разрушению материала.

$$P^2 = \sigma^2 F^2, \quad (17)$$

$$F \cdot L = V, \quad (18)$$

$$\sigma^2 / 2E = k_k, \quad (19)$$

$$A = \frac{\sigma^2 F^2 L}{2FE} = \frac{\sigma^2 FL}{2E} = \frac{\sigma^2 V}{2E} = k_k \Delta V, \quad (20)$$

где  $k_k$  — константа Кика.

### 3.1.2. Кинетика помола

Процесс мокрого тонкого помола в шаровой мельнице имеет затухающий характер. Кинетику помола в шаровой мельнице периодического действия описывают уравнением Колмогорова [9]:

$$R_\tau = R_0 e^{-k\tau^m}, \quad (21)$$

где  $R_\tau$  — содержание крупной фракции через время  $\tau$  от начала измельчения, %;  $R_0$  — содержание крупной фракции в исходном материале, %;  $k$  — константа скорости измельчения (характеризует относительную скорость измельчения) — отношение количества частиц крупной фракции, измельчаемых за единицу времени, к суммарному количеству частиц этой фракции, находящихся в мельнице в данный момент времени.

Если относительная скорость измельчения не меняется  $m = 1$ , если увеличивается  $m$  больше 1, если уменьшается — меньше 1. В процессе реального помола  $m$  уменьшается по следующим причинам:

- 1) по мере измельчения в материале становится все меньше дефектов, поэтому он становится прочнее;

- 2) мелкий материал амортизирует, поэтому размолотый материал нужно сразу же выводить из среды измельчения;
- 3) вследствие повышения внутренней энергии высокодисперсные частицы при механическом воздействии других тел после достижения некоторого состояния прекращают измельчаться, наблюдается обратный процесс — образование довольно прочных конгломератов частиц, их слипание под действием адгезионных сил. В этом проявляется стремление системы противостоять внешнему воздействию и снизить уровень внутренней энергии, поскольку при агрегации происходит частичная компенсация свободных химических связей поверхностных атомов (ионов).

В качестве технической характеристики степени измельчения используют коэффициент размолоспособности:

$$M = \frac{g_m}{g_s}, \quad (22)$$

где  $g_m$  — производительность мельницы по данному материалу;  $g_s$  — производительность мельницы по эталонному образцу.

По способу помола мельницы классифицируют на мельницы сухого и мокрого помола. По характеру работы различают два метода измельчения: по открытому циклу и замкнутому. При помоле по открытому циклу материал не выгружают из мельницы до тех пор, пока его гранулометрический состав не будет соответствовать заданному. При помоле по замкнутому циклу продукт, выходящий из мельницы, разделяют на две части. Одну часть, состоящую из частиц крупнее заданного размера, возвращают в мельницу для повторного измельчения, другую часть, соответствующую заданной тонине помола, выводят из цикла измельчения.

Порошок в процессе помола всегда нагревается. Для предупреждения чрезмерного разогрева самих мельниц их охлаждают (аспирируют или в конструкции мельницы предусматривают

водное охлаждение кожуха мельницы). Тонкий помол мелкозернистых масс и порошков осуществляют в настоящее время главным образом в шаровых и вибрационных мельницах. Основное достоинство вибрационных мельниц — значительное сокращение времени измельчения порошков для достижения равной дисперсности и возможность получения более тонких порошков по сравнению с помолом в шаровых мельницах.

### **3.1.3. Мокрый помол и применение поверхностно-активных веществ (ПАВ)**

При сухом помоле отмечается сильный разогрев измельчаемого материала (до 200 °С и выше), а также десорбция молекул воды с поверхности зерен и аморфизация приповерхностных слоев зерен на глубину до 15–16 нм.

При помоле применяют жидкую среду — воду и добавки — поверхностно-активные вещества, играющие роль понизителей твердости. При этом происходят одновременно два процесса:

- понизители твердости, сорбируясь на твердых частицах, вызывают понижение их пределов упругости, текучести и прочности и тем самым облегчают помол;
- жидкость, проникая в микротрещины зоны предразрушения, оказывает расклинивающее давление на стенки трещин.

Молекулы воды, проникая в микротрещины, препятствуют обратному замыканию (когезии) связей между узлами решетки при временном снятии нагрузки, тем самым снижая вероятность самозалечивания трещин и затраты энергии на эту непроизводительную стадию.

ПАВ — вещества органической природы, способные избирательно адсорбироваться на поверхности зерен твердого тела с вытеснением предварительно связанной с ней адгезионной пленки воды. Такими ПАВ являются жирные кислоты с доста-

точно большими углеводородными радикалами, соли жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины и т. д. Молекулы ПАВ обладают большим дипольным моментом, чем молекулы воды, и, следовательно, большим сродством к поверхности твердого тела. При адсорбции этих молекул поверхностная энергия частиц твердого тела понижается больше, чем при адсорбции молекул воды. Опытным путем установлено, что для каждого ускорителя помола существует оптимальная концентрация, обычно в пределах 0,02–0,2 % по массе.

### **3.2. Разделение по крупности керамических порошков**

---

Рассев материалов в керамическом производстве проводят с целью разделения продукта помола на несколько фракций или выделения из измельченного продукта частиц, размеры которых не соответствуют заданным. Рассев порошков производят на механических ситах (грохотах) и воздушных сепараторах. Сито представляет собой решето с отверстиями определенных размеров или сетку. Материал, подлежащий рассеву, перемещается по поверхности сита за счет вибрации или качения. Частицы материала, имеющие размеры меньше его отверстий, проходят через них. Эта часть материала называется нижним продуктом. Более крупные частицы, не прошедшие через сито, называются верхним продуктом. Частицы, проходящие через сито, имеют немного меньший размер, чем его отверстия. Размер зерен нижнего продукта зависит не только от размера отверстия сита, но и от угла наклона сита к горизонту, от скорости движения по нему частиц, толщины сита и слоя материала, его влажности и формы частиц. Совершенной предполагается такая сортировка, при которой просеива-

ются через сито все частицы, имеющие размер меньше, чем его отверстия. В действительности некоторые частицы, которые должны были попасть в нижний продукт, всегда задерживаются на сите и остаются среди верхнего продукта. Оценка КПД грохотов в пределах 60–70 %, в вибрационных грохотах он достигает несколько больших значений.

Если толщина слоя материала, подвергаемого рассеву, значительно больше диаметра просеиваемых частиц, то рассев частиц, находящихся внутри слоя, затруднен. Вероятность прохода частиц через полотно сита снижается и в случае излишнего уменьшения толщины слоя материала и увеличения скорости его движения по ситу. По этой причине для каждого просеиваемого материала на определенном сите экспериментально должна устанавливаться оптимальная толщина слоя, которую затем строго соблюдают. Амплитуду колебания сита выбирают таким образом, чтобы материал при встряхивании интенсивно разделялся. Чем крупнее зерна просеиваемого материала, тем выше должна быть амплитуда колебаний сита. При разделении материала по фракциям применяют несколько полотен сит с отверстиями различных размеров, располагая сита одно под другим с последовательно уменьшающимся размером отверстий. В таком случае количество получающихся фракций будет на единицу больше числа полотен. На практике просеивание молотой глины влажностью 10–12 % затруднительно в связи с ее комкованием. Для устранения этого процесса при рассеве применяют электрический подогрев сит.

На рис. 4 представлен случай движения материала по горизонтально расположенному ситу.

Частица движется по направлению результирующей силы. Диаметр частицы, свободно проходящей через отверстия сита, можно выразить следующим образом:

$$D = ac - bc = l \sin \alpha - h \cos \alpha. \quad (23)$$



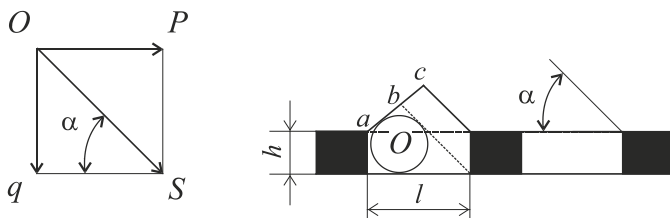


Рис. 4. Схема движения частицы по горизонтально расположенному сити:  $q$  — сила тяжести;  $P$  — сила, обуславливающая движение частицы в горизонтальном направлении;  $S$  — результирующая сила направления движения частиц

Наибольшая эффективность просеивания обеспечивается при подаче материала на сито под углом  $\alpha$ , равным  $90^\circ$ .

### Подбор зернового состава керамической массы по принципу плотнейшей упаковки

Для определения фракционного состава порошка, который обеспечивает максимальное содержание твердой фазы в системе, пользуются моделью, описывающей укладку монофракционных сферических тел. Плотность упаковки такого порошка зависит от числа контактов между частицами, то есть координатного числа частицы, и не зависит от их размера. Однако наибольшую (70–72 %) плотность упаковки порошка получают при отношении размеров 1:2, например для фракции 100–200 мкм. При использовании частиц с более широким интервалом размеров плотность упаковки снижается до 50 %.

Повышение плотности прессовки достигается заполнением промежутков между крупными зернами частицами меньшего размера, если контакты между ними сохраняются. Максимальная плотность упаковки двухфракционных составов не превышает 86 %, а трехфракционных составляет около 94 %. К важнейшим факторам, определяющим достижение максимальной плотности, относятся: соотношение размеров частиц разных

фракций и их относительные количества. Для двухфракционных порошков отношение размера зерен должно составлять от 1:7 до 1:10 при содержании мелких и крупных частиц 30 и 70 % соответственно.

### **3.3. Смешивание сырьевых компонентов керамической массы. Методы дозирования в технологии керамики**

---

Перед дозировкой следует поддерживать влажность строго постоянной. При дозировании по массе сырье отвешивают на различных весовых устройствах по составленному заводской лабораторией рецепту с учетом влажности материала. Для непрерывного объемного дозирования сыпучих тел в производстве керамики и огнеупоров применяют питатели различного типа: тарельчатые, винтовые и ленточные, барабанные, вибрационные, качающиеся, а также течки с регулируемым затвором. Жидкие добавки (вода, шликер) при подаче в смесители периодического действия обычно дозируют по объему. При подаче жидкости при непрерывном процессе дозирование осуществляют, регулируя скорость подачи жидкости через отверстие известного диаметра.

Смесь сухих порошков называется шихтой, а увлажненная шихта, подготовленная к прессованию, называется массой. Смешение порошков производят с целью получения такой шихты или массы, в которых все свойства равнозначны во всех отдельных частях объема, необходимо чтобы полученная равномерность сохранялась некоторое время при последующей переработке.

При смешении нескольких (2–3 и больше) компонентов объем смеси изменяется следующим образом:

- 1) объем смеси меньше суммы объемов исходных компонентов;

- 2) объем смеси больше суммы объемов исходных компонентов или равен ей. Экспериментально установлено, что наиболее устойчивой и однородной будет смесь меньшего объема, чем сумма объемов исходных компонентов.

Минимальный объем смеси, свойства которой можно им охарактеризовать, зависит от количества компонентов шихты, их дисперсности, соотношения их по количеству и отношения размеров частиц. Эффективность смешения может быть оценена величиной индекса смешения. Для такой оценки из разных мест объема смеси отбирают пробы и определяют содержание в них смешиваемых компонентов. Таким способом можно получить представление об эффективности смешения во всем объеме. Обозначив  $C$  как содержание данного компонента в пробе (по опыту);  $C_0$  — заданное содержание компонента в смеси;  $x$  — процент смешения;  $m$  — число отобранных проб;  $i$  — индекс смешения, подсчитывают процент смешения в каждой пробе при  $C < 50\%$  по формуле

$$x = \frac{C}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (24)$$

при  $C > 50\%$  по формуле

$$x = \left[ \frac{100 - C}{100 - C_0} \right] \cdot 100 \%. \quad (25)$$

Индекс смешения всей смеси вычисляется по формуле

$$i = \frac{(x_1 + x_i + \dots + x_m)}{m}, \quad (26)$$

где  $x_i, \dots, x_m$  — процент смешения;  $m$  — число отобранных проб.

Чем ближе значение  $i$  к единице, тем больше эффективность смешения.

При смешении вода придает смеси устойчивость. При смешивании глины, шамота и воды в смеситель подают фракции крупного материала и увлажняют, затем подают тонкую фрак-

цию (глину). Глина распределяется по поверхности частиц шамота и комочков не образуется. Используемые в технологии добавки вводят в растворенном виде или в суспензии одновременно с увлажнением материала.

Продолжительность смешения подбирают экспериментально. Влияние продолжительности смешения на равномерность смеси зависит от различных факторов: типа и режима работы смешивающего аппарата, количества компонентов в шихте, физических свойств, дисперсности и от соотношения компонентов.

### **3.4. Методы приготовления керамических масс. Физико-химические свойства глинистого сырья**

---

Керамические массы различаются по влажности, %:

- полусухие порошки обладают влажностью  $W = 4 \div 14$ ;
- для пластичной керамической массы  $W = 19 \div 28$ ;
- для литейного шликера  $W = 30,5 \div 32$ .

В технологии используют мокрый и сухой способы подготовки массы. Преимущества мокрого способа:

- 1) тщательность и надежность измельчения и смешения;
- 2) возможность использования сырья, сильно различающегося по химическому и гранулометрическому составу;
- 3) отсутствие пылевыведения при помоле.

Выбор технологической схемы зависит от свойств исходного сырья и требований к свойствам конечной продукции. При любом способе подготовки керамической массы имеют значение следующие процессы: измельчение, просеивание и смешивание материалов.

В технологии наиболее часто применяется приготовление масс смешиванием компонентов шихты в виде тонкодисперсных порошков при совместном сухом или мокром помоле. Компоненты могут также быть представлены в виде отдельно

приготовленных суспензий, которые после смешивания обезвоживают в башенных сушилах или на фильтр-прессах с последующей досушкой. Таким способом готовят массы с большим количеством пластичных компонентов, применяемые для изготовления фарфоровых, стеатитовых и других видов изделий.

### **3.4.1. Приготовление порошкообразных масс при использовании башенных распылительных сушил (БРС)**

Для обезвоживания суспензий наиболее эффективно применяют башенные распылительные сушила. Суспензию подают под давлением через форсунку или распыляют с помощью дискового распылителя в замкнутый объем сушила. При полете капли в потоке теплоносителя часть влаги из суспензии удаляется. Получаемые гранулы по форме близки к сферическим и представлены достаточно узким фракционным составом.

Влажность и размер гранул регулируется режимом работы распылительного устройства сушила, скоростью теплоносителя и его температурой. Размер капли, которая образуется при распылении суспензии, определяется отношением поверхностного натяжения и сил инерции. Процесс распада струи на капли характеризуется критерием Вебера:

$$W_b = \rho_g \cdot d(v_f - v_k) / \sigma, \quad (27)$$

где  $\rho_g$  — плотность газа;  $d$  — размер капли;  $v_f$  и  $v_k$  — скорости газового потока и капли;  $\sigma$  — поверхностное натяжение.

Распад струи на капли происходит при  $W_b = 6 \pm 1$ .

Влажность распыляемого шликера в БРС варьируется между 38–43 %, иногда для лучшей текучести его подогревают до 60–70 °С.

*Пресс-порошки* характеризуются зерновым составом и его свойствами, запрессовкой воздуха, упругой деформацией глинистых частиц или упругим расширением.

У пресс-порошка, получаемого в БРС определяют следующие свойства: влажность, насыпную плотность, гранулометрический состав. Влажность готового порошка обычно составляет 5–14 %. Зерна порошка имеют шарообразную форму, обладают большой сыпучестью и почти не содержат пылевидной фракции. Гранулометрический состав такого порошка следующий (мас. %): фракция менее 0,25 мм — 35–40, 0,5–0,25 мм — 45–55, 1–0,5 мм — 10–15, более 1 мм — до 5. Рекомендуется использовать порошки с возможно большей плотностью упаковки зерен.

### 3.4.2. Получение пластичных керамических масс (ПКМ) и их свойства

*Пластичные массы* характеризуются структурно-механическими свойствами. **Пластичность** — способность глиняного теста деформироваться под влиянием внешних приложенных усилий без разрыва сплошностей и сохранять приданную форму после прекращения действия усилий. В пластичной глине вода стягивает глинистые частицы, не давая им расплзаться обуславливает значительную сдвиговую подвижность, обеспечивает им возможность скольжения. Сухая глина пластичностью не обладает. Пластичность глины зависит от нескольких факторов:

- гранулометрического состава;
- минерального состава (наиболее пластичные — монтмориллонитовые глины, наименее — каолинитовые);
- запесоченности.

Существуют прямые и косвенные методы определения пластичности [7]. Косвенный метод определения пластичности по Аттербергу (или метод Васильева по ГОСТ 21216–2014) заключается в определении границы влажностей при пределе текучести ( $W_m$ ) и пределе раскатывания ( $W_p$ ). Определяют число пластичности:

$$П = W_m - W_p.$$

Влажность предела раскатывания является границей между хрупким и пластичным состояниями. Определяется раскатыванием жгута глины на фильтровальной бумаге. Влажность предела текучести отделяет пластичное состояние от вязкотекучего, определяется на приборе Васильева или погружением балансирующего конуса (рис. 5). Число пластичности определяет интервал влажностей, при котором глина сохраняет пластичное состояние. Метод Аттерберга дает неточные результаты оценки формовочной способности глины.

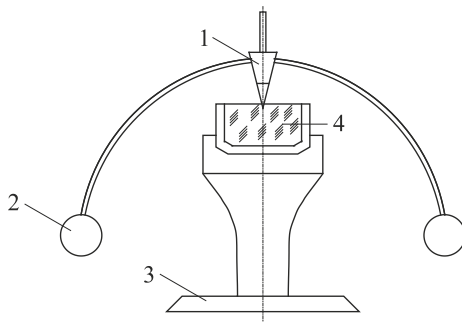


Рис. 5. Погружение балансирующего конуса в испытуемую глину:

1 — балансирующий конус; 2 — коромысло с балансирующими шарами; 3 — подставка; 4 — чашка с пластичным тестом

Прямой метод Пфедеркорна — Хаазе [10] дает наиболее применимые оценки условий формования глинистой массы. Основан на измерении усилия, при котором глинистое тело начинает пластически деформироваться, претерпевая необратимый сдвиг.

В испытании используется прибор ударного действия с планшайбой 1,2 кг с высотой падения 18,5 см. Размеры образца: высота — 4 см, диаметр — 3,5 см, объем — 385 см<sup>3</sup>. Из ПКМ формируют несколько образцов, сильно отличающихся по влажности. Определяют  $a$  — степень смятия по отношению высоты образца до деформирования и после:  $a = 3,3$  — глина наиболее пластична. Оценка количества воды, при котором глина имеет со-

отношение  $a = 3,3$  носит условный характер. Существуют другие методы определения пластичности глины. Ближе к оценке формруемости те методы определения пластичности, при которых скорость нарастания деформации близка к скорости пластической обработки глины в условиях производства [2].

По Хаазе, деформирующее усилие  $P$ , при котором глинистое тело начинает пластически деформироваться (т.е. критическое напряжение сдвига), выражается следующим образом:

$$P = \frac{mH}{2V \cdot \ln(h_0 / h_1)} = \frac{mH}{2V \cdot \ln a}, \quad (28)$$

где  $m$  — масса падающей планшайбы;  $V$  — объем глиняного образца, взятого для испытания, равен  $38,5 \text{ см}^3$ ;  $H$  — высота, с которой падает планшайба;  $h_0$  — высота образца до испытания;  $h_1$  — высота деформированного образца.

В настоящее время определяют пластическую прочность ПКМ методом конического пластометра Ребиндера [11]. Основной рабочий элемент прибора — конус с углом при вершине  $30^\circ$  или  $45^\circ$  и высотой 25 мм. Угол  $30^\circ$  используют для более жестких и прочных масс, угол  $45^\circ$  — для более пластичных и мягких масс. При помощи этого прибора определяют пластическую прочность при разных значениях относительной влажности ПКМ.

Пластическая прочность выражается по величине  $P$  в  $\text{дин}/\text{см}^2$  ( $1 \text{ Н} = 105 \text{ дин}$ ) напряжения при сдвиге путем вдавливания конуса:

$$P = \frac{K \cdot F}{h^2}, \quad (29)$$

где  $P$  — нагрузка на конус, г;  $h$  — глубина погружения конуса, мм;  $F$  — величина груза, г.

$$K = [(100 \cdot 981) / \pi] \cos^2(\alpha / 2) \operatorname{ctg}(\alpha / 2). \quad (30)$$

Величина коэффициента  $K$  зависит от угла раскрытия конуса и составляет  $0,658 \cdot 10^5$  при  $45^\circ$  и  $0,111 \cdot 10^5$  при  $30^\circ$ .



**Тиксотропное упрочнение** — способность влажной глиняной массы самопроизвольно упрочняться при неизменной влажности. Эти явления наблюдаются при вылеживании масс и выстаивании шликеров. Самоупрочнение глины происходит вследствие переориентации частиц глины и молекул воды таким образом, что они стыкуются концами, имеющими разноименные заряды, что увеличивает силу их сцепления. Часть воды переходит из свободной в связанную вследствие более глубокой гидратации глинистых частиц. Это явление обратимое. Количественно оно может быть выражено в процентах нарастания во времени сопротивления глины сдвигу при вдавливании шарика или конуса на постоянную глубину:

$$\tau_i = [(P_H - P_0) / P_0] 100, \quad (31)$$

где  $P_0$  — начальная нагрузка на индентор;  $P_H$  — нагрузка через тот или иной отрезок времени.

Для каждой глины, каолина или массы изменение тиксотропного упрочнения в зависимости от влажности характеризуется кривой, имеющей свой максимум.

Упруго-вязкие пластические (реологические) свойства глин и ПКМ

ПКМ обладает ясно выраженным пределом текучести —  $P_K$ , который характеризует прочность структуры. На ПКМ возможно действие напряжения сдвига:

1. Меньше предела текучести; при этом имеет место крайне медленное течение ПКМ с постоянной и предельно большой вязкостью  $\eta_0$ .

2. Больше предела текучести; наблюдается снижение эффективной вязкости из-за наступающего разрушения структуры. Вязкость зависит от напряжения сдвига. При дальнейшем повышении напряжения сдвига степень разрушения структуры увеличивается и эффективная вязкость снижается вплоть до минимального значения, которое соответствует полностью разрушенной структуре.

Полное разрушение структуры происходит при значении напряжения сдвига  $P_{\text{пред}}$ .

Существует понятие о нескольких видах вязкости:

1) *эффективная вязкость*:

$$\frac{P}{\left[ \frac{d\varepsilon}{d\tau} \right]}, \quad (32)$$

где  $P$  — действующее напряжение сдвига;  $\frac{d\varepsilon}{d\tau}$  — скорость деформации.

2) *пластическая вязкость*:

$$\frac{P - P_k}{\left[ \frac{d\varepsilon}{d\tau} \right]}. \quad (33)$$

Выделяют статический предел текучести  $P_{k1}$  и динамический или бингамовский предел текучести  $P_{k2}$ . Поэтому существует понятие двух видов пластической вязкости:

1) бингамовская — наибольшая пластическая вязкость, соответствующая течению в практически малоразрушенных структурах, когда  $P$  лишь немного превышает значение  $P_{k1}$ :

$$\eta_1 = \frac{P - P_{k1}}{\left[ \frac{d\varepsilon}{d\tau} \right]} \quad (34)$$

2) шведовская — наименьшая пластическая вязкость, соответствующая течению при значительном разрушении структуры, когда  $P_{k2} < P < P_{\text{пред}}$ .

$$\eta_2 = \frac{P - P_{k2}}{\left[ \frac{d\varepsilon}{d\tau} \right]} \quad (35)$$

Уравнения Шведова — Бингама:

$$P = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{d\tau} + P_{k1}, \quad (36)$$

$$P = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{d\tau} + P_{k2}. \quad (37)$$

Считается, что структура «тела Бингама» под влиянием  $P_k$  мгновенно и полностью разрушается и «тело Бингама» превращается в жидкость. Во многих структурированных массах, например глиняных и других огнеупорных, мгновенного и полного разрушения структуры не наступает и процесс разрушения структуры идет постепенно («тело Шведова»). В технической литературе используют критерий Воларовича:

$$\eta = \frac{P - P_k}{\left[ \frac{d\varepsilon}{d\tau} \right]}. \quad (38)$$

Чем больше для данной ПКМ значение  $P_k$  — предела текучести, тем лучше формуется изделие из нее, тем больше способность пластического материала сохранять заданную форму, устраняется опасность деформации под давлением собственной массы и случайных внешних нагрузок. Поведение массы при формовании исследуют при помощи пластометра с последующим построением двух видов кривых (рис. 6, а):

- 1)  $\varepsilon = f(\tau)$  при постоянном значении нагрузки;
- 2)  $\frac{d\varepsilon}{d\tau} = f(P)$  изменение скорости деформации при изменении величины действующей нагрузки.

На кривых зависимости скорости течения и вязкости от давления (рис. 6) отмечают следующие характерные точки:  $P_k$  — истинный предел текучести;  $P'_r$  — условная граница неразрушенной структуры (проекция точки пересечения касательной с кривой);  $P_{k1}$  — условный статический предел текучести.

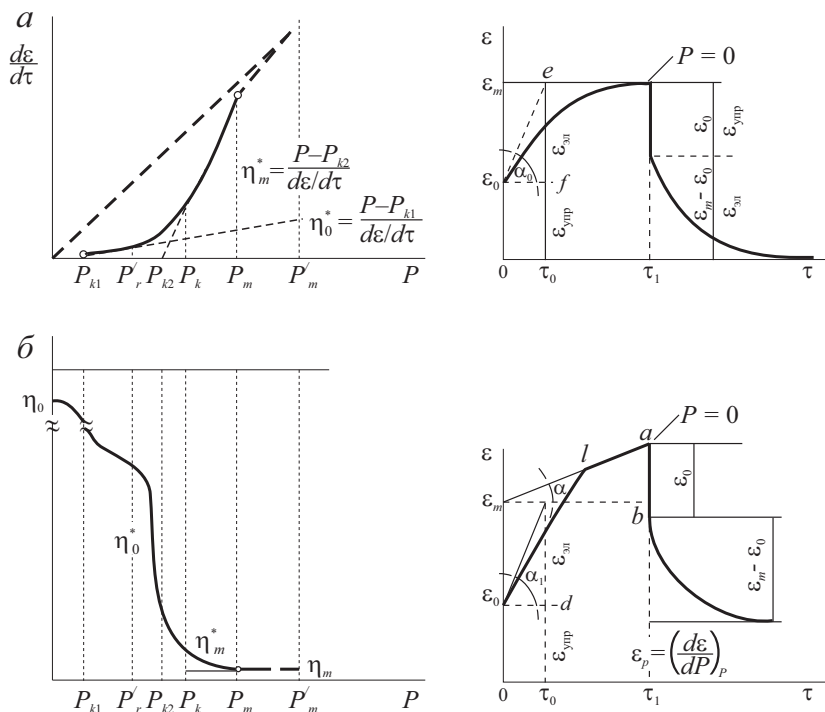


Рис. 6. Реологические кривые пластических систем.

Зависимости от напряжения сдвига (слева): *a* — скорости течения (относительного сдвига), *б* — вязкости. Кривые зависимости скорости течения от времени при постоянных величинах напряжения сдвига (справа):

$$a - P < P_{k1}, \quad б - P > P_{k1}$$

На участке  $P_{k1} - P'_r$  структура изменяется незначительно. Вязкость массы в интервале этих значений давления называется «шведовской», или максимально пластической вязкостью  $\eta_0^*$ . На участке от  $P'_r$  до  $P_{k2}$  вязкость лавинообразно снижается,  $P_{k2}$  — условный динамический предел текучести (пересечение касательной с осью абсцисс). При давлениях больше  $P_{k2}$  падение вязкости выравнивается. Вязкость при давлениях  $P_{k2} - P_m$  называют бингамовской или наименьшей пластической вяз-

костью —  $\eta_m^*$ .  $P_m$  — условная граница предельно разрушенной структуры. Для огнеупорных глин  $P_m \sim (85 \pm 25)$  кПа. При усилиях сдвига более  $\sim 0,1$  МПа глиняная масса окончательно разрывается. Вязкость при больших давлениях не зависит от давления и остается постоянной  $\eta_m$ .

Указанные характеристики не дают исчерпывающей информации о реологических свойствах пластичных масс. Кроме того, образцы масс испытывают на деформацию при нескольких заданных постоянных давлениях на эластовискозиметре. Пластинку из испытуемой массы толщиной 5–6 мм оставляют для вылеживания в эксикаторе над водой в течение суток. Затем на нее сначала подают нагрузку 1 Н и фиксируют изменение деформации во времени. Затем нагрузку снимают и отмечают деформацию без нагрузки. По этим данным строят зависимость  $\varepsilon = f(\tau)$  (рис. 6, б). Также строят графики при других нагрузках. Когда к образцу прикладывается нагрузка, в течение долей секунды возникает деформация. Эту деформацию называют мгновенно-упругой  $\varepsilon_0$ . Она вполне обратима. Затем в течение 3–10 мин (при той же нагрузке) скорость изменения деформации снижается и деформация останавливается на определенном уровне.

Замедленная деформация состоит из пластической и эластической. Эластическая деформация  $\varepsilon_m - \varepsilon_0$  при снятии нагрузки восстанавливается, а пластическая  $\varepsilon_p$  не восстанавливается. Упругая и эластическая деформации происходят без разрушения структуры массы, пластическая — с частичным разрушением структуры, но она находится в тиксотропном равновесии и не увеличивается со временем:

Тиксотропное разжижение  $\leftrightarrow$  тиксотропное упрочнение

Общая деформация выражается суммой упругой, эластической и пластической деформаций.

Упругая деформация  $\varepsilon_0$ , связанная с шарнирным поворотом и упругой деформацией частиц глины, медленная эластическая деформация, связанная с небольшим смещением частиц относительно друг друга без разрыва межмолекулярных связей и разрушения структуры, пластическая деформация возникает, когда напряжение сдвига достигает предела текучести, происходит с частичным разрушением структуры.

Виды деформации определяют в сопоставимых условиях:  $P = 20 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>,  $\tau = 1000$  с.

Для упругой и эластической деформации применим закон Гука:

$$P = \varepsilon \cdot E, \quad (39)$$

где  $P$  — напряжение сдвига;  $\varepsilon$  — деформация;  $E$  — модуль упругости.

По полученным экспериментальным данным определяют упругую деформацию:

$$\varepsilon'_0 = \frac{\varepsilon_0}{l}, \quad (40)$$

где  $l$  — начальная длина образца при испытании;  $\varepsilon_0$  — абсолютное значение деформации и условно-мгновенный модуль упругости (сдвига).

$$E_1 = \frac{P}{\varepsilon'_0}. \quad (41)$$

Если проводят несколько испытаний, то определяют среднее значение модуля упругой деформации:

$$E_{\text{лср}} = \frac{\sum_i E_{\text{ли}}}{n}. \quad (42)$$

Аналогично определяют модуль эластической деформации  $E_{2\text{ср}}$ . Эластичность массы определяется как:

$$\lambda = \frac{E_{\text{лср}}}{E_{\text{лср}} + E_{2\text{ср}}}. \quad (43)$$

Для хорошей формуемости массы значение  $\lambda$  должно находиться в пределах 0,6–0,65.

По диаграмме С. П. Ничипоренко (рис. 7) глины разделяются на несколько видов, в зависимости от способности к пластическому формованию. Глины 0 и III типов с преобладанием быстрой эластической деформации формуются плохо, им свойственно хрупкое разрушение структуры, глины IV и V типов легко деформируются, что способствует свилеобразованию при формовании, наиболее благоприятны для формования глины I и II типов, так как преобладающее развитие медленных эластических деформаций полностью компенсирует возникающие при формовании напряжения без разрушения сплошности формуемой массы.



Рис. 7. Диаграмма С. П. Ничипоренко

Под влиянием внешних приложенных усилий в ПКМ создаются остаточные напряжения. Напряжения в структурированных (пластичных) системах релаксируют по уравнению Максвелла:

$$P_{\tau} = P_0 \cdot e^{-\frac{\tau}{\theta}}, \quad (44)$$

где  $P_0$  — начальное (наибольшее) напряжение сдвига в ПКМ;  $P_{\tau}$  — напряжение сдвига в момент времени  $\tau$ ;  $\tau$  — время, за ко-

торое  $P_0$  уменьшится до  $P_\tau$ ;  $\theta$  — период релаксации — время, характеризующее скорость уменьшения до любых малых величин начального напряжения при постоянной величине деформации.

Релаксация обусловлена тепловым движением частиц и является самопроизвольным процессом постепенного перехода в тепло упругих напряжений, вызванных деформацией. ПКМ может вести себя как жидкость и как твердое тело. Это зависит от соотношения времени действия деформирующей силы сдвига и периода релаксации. Если период релаксации существенно превышает время действия деформирующего усилия, то течение не успевает произойти и система ведет себя как упругое твердое тело и наоборот.

### Получение пластичных масс

Пластичную массу получают обезвоживанием шликера, приготовленного путем смешивания смолотых с водой отошающих материалов с глиной и каолином. При производстве тонкокерамических изделий объемная дозировка сыпучих материалов не нашла применения, в то время как она широко применяется на многих производствах, в том числе — на фарфоровых заводах. Этот способ обеспечивает высокую точность дозировки и легко автоматизируется.

Большое распространение получили электровесовые тележки, которые оснащены электроприводом для передвижения по рельсовому пути и бункеру, в котором отвешенная доза доставляется к месту разгрузки. Рельсовый путь для передвижения весов проходит под бункерами с сырьем и над шаровыми мельницами. Бункера, где хранится сырье для взвешивания, оснащаются питателями для равномерной подачи в бункер весов. Для подачи сыпучих и мягких материалов применяют шнековые питатели. Они обеспечивают равномерную подачу большинства материалов. Скорость подачи регулируют изменением частоты вращения шнека. Поданные к шаровой мельнице



материалы целесообразно помещать в бункер, устроенный над загрузочным люком мельницы, что значительно сократит время ее загрузки.

Готовность фарфоровой массы определяют остатком на контрольном сите  $10000 \text{ отв/см}^2$ , который должен находиться в пределах 2–5 %. Попад в фарфоровую массу, крупные частицы окрашивающих металлов, недомолотые частицы твердых отощающих материалов, органические вещества, крупные осколки мелющих тел вызывают дефекты обожженных фарфоровых изделий в виде мушки, выплавки, выгорки и др. Чтобы предупредить появление этого брака, нужно процеживать фарфоровый шликер через сито. Наиболее распространено вибрационное сито, высокая вибрация которого обеспечивает большую производительность. Для процеживания изоляторной массы применяют сетку  $1200\text{--}2000 \text{ отв/см}^2$ , для художественного и бытового фарфора —  $3600\text{--}4800$ . Процеженный через сито фарфоровый шликер по желобам течет в сборные или подвальные мешалки. По пути движения шликера в желобах устанавливают в шахматном порядке постоянные магниты и электромагниты, с помощью которых сепарируются частицы железа и его магнитные соединения.

В зависимости от состава массы и способа формования применяются массы с влажностью 19–28 %. Для получения такой массы из суспензии с влажностью 55–60 % необходимо удалить избыток воды. При частичном обезвоживании наибольшее распространение получил способ фильтрации через тканевые фильтры под избыточным давлением на фильтруемую жидкость. При фильтрации жидкая фаза, протекая сквозь фильтрующую перегородку из синтетического полотна (капрон, бейтинг), преодолевает гидравлическое сопротивление. По мере фильтрации на поверхности фильтрующей перегородки отлагается слой осадка, который играет основную роль в процессе, оказывая все возрастающее сопротивление протекающей жидкости и задерживая твердые частицы. Поэтому характер осадка

и его толщина являются в большинстве случаев основными факторами, определяющими производительность фильтра и расход энергии на процесс. Сопротивление протекающей жидкости тем выше, чем больше тонких частиц в массе. На скорость фильтр-прессования и на качество получаемого осадка большое влияние оказывает режим давления. При увеличении толщины слоя возрастает гидравлическое сопротивление току жидкости и возникает необходимость повышения давления фильтрации. Однако при этом осадок массы сжимается, что приводит к уменьшению величины пор и резкому увеличению сопротивления току жидкости. Поэтому важно не допускать резкого скачкообразного подъема давления фильтр-прессования. Скачкообразный подъем давления приводит к неоднородности массы, так как внутренние слои осадка получаются более влажными. Такое же явление происходит при подаче массы толчками, например, при плохой работе поршневых насосов. При этом также забиваются поры осадка самыми тонкими частицами массы. Давление должно быть не более 2 МПа.

Для накачивания суспензии в фильтр-пресс, а также для транспортирования ее в керамической промышленности применяют поршневые насосы и плунжерные насосы без мембраны. При установке насосов необходимо соблюдать следующие условия:

- устанавливать насосы как можно ближе к точке всасывания;
- не присоединять несколько насосов к одной всасывающей трубе, так как при одновременной их работе такты всасывания могут совпасть, что приведет к отрыву жидкости;
- учитывая, что сопротивление трубопровода прямо пропорционально квадрату скорости протекающей жидкости, необходимо всасывающий трубопровод делать из труб увеличенного диаметра.

Самым распространенным в настоящее время аппаратом для фильтрации керамической суспензии является камерный фильтр-пресс периодического действия. Через 50–60 циклов

полотна необходимо снимать с фильтр-пресса и промывать. В это же время очищают и дренажные канавки плит. Не рекомендуется фильтровать холодную массу, так как это значительно замедляет процесс, и перегревать ее выше 45 °С. Фильтр-прессы устанавливают на возвышении, что позволяет размещать под ними транспортер. При раздвигании плит фильтр-пресса коржи падают на ленту транспортера и подаются в вакуум-пресс для последующей обработки.

Полученная из камерных фильтр-прессов масса отличается неоднородностью состава в различных частях коржа. При фильтрации тонкие частицы глины заполняют промежутки между крупными частицами массы, и поэтому внешние слои коржа содержат больше глинистых компонентов, чем внутренние. Центральная часть коржа, а при большой толщине и средняя ее часть, имеют более высокую влажность.

Масса содержит большое количество воздуха в свободном и адсорбированном частицами виде. Воздух в пластичной массе адсорбирован на поверхности твердой фазы, растворен в жидкости и механически захвачен в порах. Основным механизмом его удаления является разрыв пленок массы под действием перепада давления в газовом пузырьке и объеме вакуумной камеры. Наиболее затруднено удаление адсорбированного воздуха. Для улучшения формовочных свойств массу после фильтр-прессования подвергают обработке на вакуумных ленточных прессах, массомялках, вакуум-прессах или подвергают вылеживанию. Остаточное давление в вакуумной камере должно быть около 3–5 кПа. При вакуумировании снижается содержание воздуха с 5–10 % до 1–2 %, что способствует улучшению формовочных свойств массы. При этом повышаются пластичность массы, прочность заготовок и, как следствие, готовых изделий в целом, снижаются пористость, усадка и деформация при сушке и обжиге. Кроме этого, улучшаются химическая стойкость и диэлектрические показатели готовых изделий.

Грубозернистые массы готовят в лопастных смесителях непрерывного или периодического действия. В первую очередь смешивают сухим способом грубодисперсные порошки и молотую глину, затем добавляют воду. При смешивании часто используют прогрев массы паром, что интенсифицирует набухание глинистых частиц и улучшает формовочные свойства массы. Далее массу гомогенизируют и вакуумируют на глиномялках или вакуум-прессах.

### **3.4.3. Приготовление суспензий для литья**

Литейные суспензии (шликеры) для формования фарфоровых изделий содержат глинистые пластичные и непластичные компоненты. Шликеры готовят, как правило, отдельным способом. Глину и каолин распускают в воде, используя периодически действующие пропеллерные мешалки или устройства непрерывного роспуска. Непластичные материалы измельчают способом мокрого тонкого помола в шаровых мельницах с добавлением небольшого количества глины. Раздельно полученные суспензии смешивают в пропеллерных мешалках, определяют свойства полученной суспензии, которые корректируют введением различных добавок.

На некоторых заводах применяется совместный помол в шаровых мельницах. При изготовлении шликера для отливки изделий с невысокой влажностью совместный помол выполняется в две стадии. Сначала размалываются отошающие материалы до заданной дисперсности, затем в мельницу добавляют глину и каолин с расчетным количеством электролитов.

На некоторых производствах получают суспензии из порошков сухого помола.

Прессовый шликер изготавливают, распуская в мешалке с водой и электролитами коржи фильтрпрессованной массы. Беспрессовый шликер изготавливают непосредственно в ша-

ровых мельницах без применения фильтр-прессования. Лучший литейный шликер получается, если для его приготовления используют коржи массы, из которых в процессе фильтр-прессования с ретурными водами удалены примеси (водорастворимые соли), вредно влияющие на его свойства. Для удаления из шликера воздуха его вакуумируют.

*Контролируемые свойства шликера:*

1. Тонкость помола, определяемая остатком на контрольном сите № 0063 (60 мкм и менее). Остаток не должен превышать 4–4,5 %.

2. Влажность и плотность шликера. Сначала определяют пикнометрическую плотность.

$$V_{\text{шл}} = V_{\text{тв}} + V_{\text{в}}, \quad (45)$$

где  $V_{\text{шл}}$  — объем шликера;  $V_{\text{тв}}$  — объем твердой фазы в шликере;  $V_{\text{в}}$  — объем воды в шликере.

$$\frac{m_{\text{шл}}}{\rho_{\text{шл}}} = \frac{m_{\text{шл}}(100 - W)}{\rho_{\text{тв}} \cdot 100} + \frac{m_{\text{шл}} \cdot W}{\rho_{\text{в}} \cdot 100}, \quad (46)$$

где  $m_{\text{шл}}$  — масса шликера;  $\rho_{\text{шл}}$  — плотность шликера;  $\rho_{\text{тв}}$  — плотность твердой фазы;  $\rho_{\text{в}}$  — плотность воды;  $W$  — относительная влажность шликера.

$$W = \frac{(\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{шл}})}{\rho_{\text{шл}}(\rho_{\text{тв}} - 1)} \cdot 100 \%. \quad (47)$$

3. Дисперсный состав шликера. Шликер — тонкодисперсная масса. Гранулометрический состав оценивается содержанием частиц меньше 1 мкм. В керамических глинистых массах для литья их содержится 28–32 %.

4. Минимальная склонность к тиксотропии. Некоторые глинистые частицы могут быть менее гидратированы, чем другие. На таких частицах могут возникать даже разрывы гидратных оболочек. Такие частицы хорошо контактируют друг с другом. Это контактирование увеличивает силу притяжения частиц,

повышает прочность структуры. Тиксотропное упрочнение завершается за 60–200 ч. Сильными катионами коагуляторами являются  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Тиксотропию измеряют с помощью реологических приборов. На практике ее оценивают величиной коэффициента загустевания. Шликер помещают в вискозиметр Энглера с объемом  $100 \text{ см}^3$ , выдерживают 30 сек, затем открывают отверстие вискозиметра и замеряют время истечения. Затем то же самое повторяют через 30 мин и рассчитывают коэффициент загустевания:

$$K = \frac{\tau'_{30}}{\tau''_{30}}, \quad (48)$$

где  $K = 1,6–1,8$  для фарфоровых шликеров;  $K = 1,8–2,2$  для фаянсовых шликеров.

5. Вязкость шликера, определяемая по времени истечения шликера объемом  $100 \text{ см}^3$  по наклонной поверхности с длиной пути 40 см. Время истечения должно быть меньше или равно 8 сек.

6. Скорость набора массы на поверхности гипсовой формы. Площадь поверхности —  $100 \text{ см}^2$ ; время — 5 мин. Сначала определяют массу набранного материала:

$$q = (p - p_0)(100 - W) / 100, \quad (49)$$

где  $p_0$  — масса высушенной гипсовой полусферы;  $p$  — масса гипсовой полусферы с набранным слоем керамического материала.

Затем определяют скорость набора по формуле:

$$v = \frac{q}{F}, \quad (50)$$

где  $F$  — поверхность гипса, которая соприкасается со шликером.

7. Показатель упругости:

$$\text{ПУ} = \rho_{\text{ар}} - \rho_{\text{пикн}},$$

где  $\rho_{\text{ар}}$  — плотность ареометрическая,  $\rho_{\text{пикн}}$  — плотность пикнометрическая.

8. Содержание водорастворимых солей, которые привносятся из сырьевых компонентов.

### Разжижение глин под действием электролитов

Эффект Броньяра или разжижения глин под действием электролитов был открыт в 1844 г. Разжижение — снижение вязкости шликера при неизменной влажности под действием электролитов. В качестве электролитов используют хорошо диссоциирующие в воде вещества. Взаимодействие глины с водой и электролитами носит сложный физико-химический характер. Глинистые минералы обладают свойством сорбировать некоторые анионы и катионы, превращая их в обменные. Количество ионов, оказавшихся сорбированными глинистым веществом, называется емкостью поглощения или сорбционным комплексом, эта величина выражается в  $\text{мг} \cdot \text{экв}/100 \text{ г}$  сухого глиняного вещества, зависит от минерального состава глин и составляет для каолинов 6, огнеупорных глин 15–20, бентонита 60–100.

Глинистая частица имеет на поверхности избыточный отрицательный заряд. Этот заряд возникает в силу двух причин: при разрыве связей в решетке глинистых минералов и изоморфном замещении катионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  катионами более низкой валентности  $\text{Ca}^{2+}$ . В глинистых минералах обменные катионы:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

При взаимодействии с водой некоторая часть обменных катионов удаляется с поверхности глиняных частиц в результате диссоциации. Каждый катион в водной среде имеет свою водную оболочку. Силовое поле глинистой частицы удерживает около нее некоторое количество воды, т. к. молекулы воды имеют дипольное строение. Вокруг глинистой частицы образуется слоистая структура, называемая мицеллой (рис. 8). Первый слой мицеллы — прочно связанная вода, удерживаемая силами адсорбции и сильным электрическим полем глинистой частицы. Второй слой — рыхлосвязанная вода. В этом слое находят-

ся плоскость скольжения между неподвижным и подвижным слоями воды. Характеристикой плоскости скольжения является величина дзета-потенциала. Третий слой — адсорбированная вода.

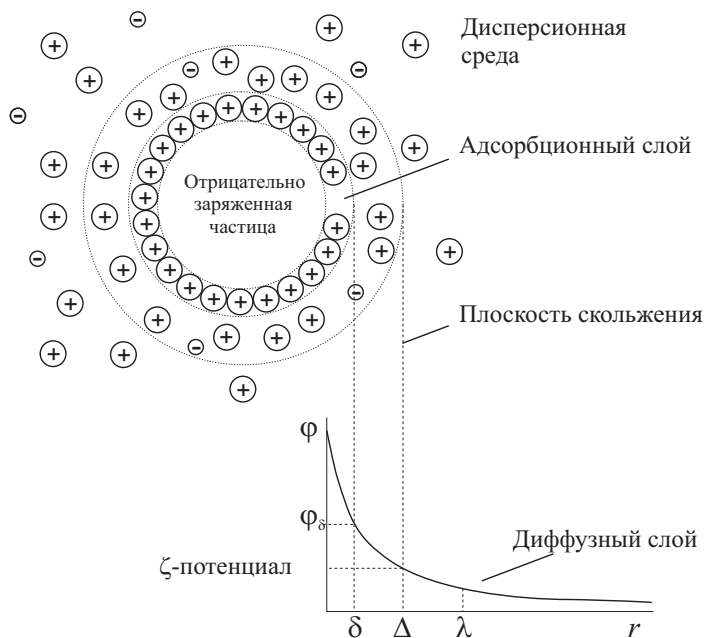


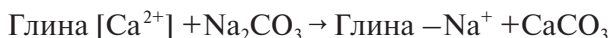
Рис. 8. Строение мицеллы и изменение величины дзета-потенциала в слоях мицеллы

При движении глинистой частицы в воде между ней и водой возникает незначительная разность потенциалов — электрокинетический потенциал или дзета-потенциал. Значение дзета-потенциала остается постоянным независимо от концентрации глинистых частиц. Размытую, диффузную часть сольватной оболочки вокруг глинистой частицы характеризует  $\xi$ -потенциал. Чем больше развита эта диффузная часть,



тем более устойчива коллоидная система и тем выше значение  $\xi$ -потенциала.

Введение в систему глина-вода одновалентных катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  обеспечивает степень сольватации глинистых частиц и повышает стабильность системы. Введение двух- трех- и четырехвалентных катионов уменьшает стабильность системы и может вызвать слипание глинистых частиц, их коагуляцию — выпадение твердой фазы в виде осадка. Реакция катионного обмена:



В отношении гидратации одинаковые катионы, находящиеся в диффузном слое на разном расстоянии от поверхности глинистой частицы, не равноценны. Чем ближе катион к поверхности частицы, тем сильнее глинистая частица притягивает этот катион и тем слабее он гидратирован. Так как  $Na^+$  гидратирован в диффузионном слое сильнее, чем  $Ca^{2+}$ , при малых концентрациях электролита глинистые частицы диспергируются, но разжижения пока не происходит. С увеличением концентрации электролита ионный обмен происходит в слоях, расположенных близко от поверхности глинистой частицы. Такой обмен затруднен. При накоплении избытка электролита в растворе  $Na^+$  в диффузном слое перемещается близко к поверхности глинистой частицы. Происходит нейтрализация положительного заряда натрия отрицательным зарядом глинистой частицы. Часть гидратной воды переходит в свободную, количество связанной воды уменьшается, происходит разжижение шликера. Оптимальная концентрация электролита 0,5–0,6 % от массы сухого вещества глины.

Глинистые частицы со слабо развитыми гидратными оболочками при столкновении слипаются и образуют агрегаты. Эти агрегаты геометрически захватывают воду, и вязкость суспензии повышается. На процесс разжижения оказывает существенное влияние минеральный состав глин. Глины монтморилло-

нитового состава практически не разжижаются под действием электролитов. Для таких глин над процессами ионного обмена преобладает процесс проникновения воды в закрытые межпакетные расстояния.

Наиболее эффективными электролитами, разжижающими глинистые суспензии, являются: пирофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , растворимое стекло  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , едкий натр  $\text{NaOH}$ , сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Катионы натрия, обладая меньшей энергией адсорбации, замещают катионы кальция сначала в диффузном, потом в поверхностном слое. В результате замещения на глиняной частице возникают нескомпенсированные отрицательные заряды. Частицы будут отталкиваться друг от друга сильнее. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , встретив анион, например  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ , образуют прочную связь в соединении  $(\text{CaSiO}_3)$ , которое выпадает в осадок. При этом высвобождается гидратная оболочка вокруг катионов кальция, увеличивая относительное количество свободной разжижающей воды. На первой стадии происходит эквимоллярная замена  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Na}^+$ . На второй стадии при увеличении количества электролита на высвободившиеся катионы кальция не хватает анионов  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ . Ион кальция оказывается «блуждающим», связывает часть свободной воды, и вязкость системы возрастает.

## **3.5. Методы формования керамических изделий**

---

### **3.5.1. Полусухое прессование**

Полусухим прессованием называют метод получения заготовок из порошкообразных формовочных масс под действием механического усилия. Насыпная плотность пресс-порошков зависит от истинной плотности твердой фазы, содержания временной связки и фракционного состава. При полусухом прессо-

вании порошков размерами гранул до нескольких сотен микрометров объем получаемого изделия сокращается в 1,5–2,0 раза относительно объема порошка в свободной засыпке. В случае прессования нанопорошков наблюдается более значительное изменение объема.

Сыпучесть пресс-порошка характеризует его способность равномерно заполнять пресс-форму. На сыпучесть главным образом оказывает влияние гранулометрический состав порошка, форма его гранул и их плотность. Как правило, порошки из хорошо уплотненных гранул, пластифицированные твердыми неводными пластификаторами (например, парафином), после просева на вибрационных ситах обладают наибольшей сыпучестью.

Относительная плотность твердых частиц в сыром отпрессованном изделии — одна из важнейших характеристик пресс-порошка. Относительная плотность прессовки определяется как отношение кажущейся плотности изделия к плотности прессуемого порошка. Относительная плотность спрессованного изделия отражает такие важные свойства порошка, как плотность его гранул, степень сжатия и пластичность. Чем больше достигается относительная плотность, тем меньше наблюдается усадка при обжиге, снижается деформация изделия, становятся точнее размеры и почти всегда выше плотность обожженного изделия.

Глиносодержащие изделия и огнеупоры обычно изготавливают методом полусухого прессования из масс, содержащих от 7 до 12 % воды. При этом обычно используются давления от 200 до 700 кг/см<sup>2</sup>. 1 МПа  $\approx$  10 кгс/см<sup>2</sup>. Техническая керамика чаще всего прессуется из совершенно сухих порошков при высоких давлениях (560–1400 кг/см<sup>2</sup>), что обеспечивает получение изделий с точными допусками по размерам ( $\pm 1$  % или  $\pm 0,1$  мм). Методы прессования различают по способу приложения и направлению действия нагрузки, скорости и температурным условиям нагружения.

Статическое прессование (по длительности воздействия нагрузки в течение 0,1–100 с) подразделяют:

- 1) по режиму нагружения — однократное, многократное и ступенчатое;
- 2) по направлению приложения нагрузки — одностороннее, двустороннее и изостатическое (гидростатическое, квазистатическое);
- 3) по температурным условиям — обычное, термопластическое (200–800 °С) и горячее (выше 800 °С).

Динамическое прессование (длительность приложения нагрузки менее 0,1 с) — взрывное и гидродинамическое.

Вибрационное прессование (моно- и поличастотное) — виброуплотнение и вибропрессование.

Сущность способа полусухого прессования заключается в следующем (рис. 9). В пресс-форму засыпают слабоувлажненную порошкообразную массу, состоящую из смеси различных по величине и форме твердых частиц, находящихся в слабом контакте друг с другом под действием собственной массы, клеящих веществ и капиллярных сил воды. Затем массу в пресс-форме сжимают верхним пуансоном с одной стороны при одностороннем прессовании или с противоположных сторон двумя пуансонами, оказывая двустороннее давление.

Прессовое давление может воздействовать на массу непрерывно в течение всего периода прессования (одноступенчатое прессование) или с паузами (ступенчатое прессование). Паузы способствуют выравниванию давления и удалению воздуха из прессуемой массы. После окончания прессования изделие выталкивается из пресс-формы и цикл прессования заканчивается. Уплотнение массы достигает некоторого предела, называемого критической плотностью, когда объем твердых частиц и жидкости составляет 100 %, так как твердые частицы и вода при прессовании не сжимаются. Давление, при котором достигается критическая плотность, называют критическим. Поскольку в течение дальнейшей обработки материала (при сушке

и обжиге) размеры спрессованных изделий, как правило, изменяются: наблюдается расширение или усадка изделий, то размеры пресс-формы должны рассчитываться с учетом этих изменений. Величина прессового давления, продолжительность прессования и скорость нарастания давления задается конструкцией пресса. На уплотнение сырца оказывают влияние свойства массы, усилия прессования и форма прессуемого изделия.

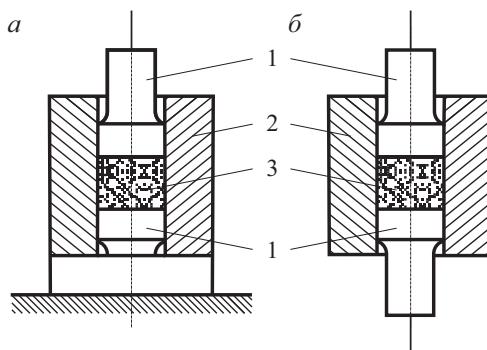


Рис. 9. Схема полусухого прессования:

*а* — одностороннее прессование, *б* — двухстороннее, 1 — пуансон, 2 — пресс-форма, 3 — пресс-порошок

Компоненты прессуемой массы в процессе прессования частично перераспределяются в пространстве. Это выражается в переориентации частиц, при этом широкие сечения частиц и пор располагаются в плоскостях, параллельных плоскости прессования. Образуется анизотропная структура, которая остается и после обжига, что обуславливает анизотропию некоторых свойств. Таким образом, при прессовании формируется текстура керамических изделий.

Брак прессования — перепрессовка получается при давлении выше критического и визуально проявляется в расслоении и образовании характерных трещин в изделии. Воздух, содержащийся в массе, сжимается. Особенно ярко выражено это явление

ние при прессовании тонкодисперсных масс, обладающих малой газопроницаемостью. Сжатый воздух, расширяясь, создает растягивающие усилия, ослабляет сцепление между частицами и тем самым обуславливает образование разрывов в сырце.

Вода, содержащаяся в массе, при прессовании участвует в передаче давления. Поэтому при повышении влажности величина критического давления резко уменьшается. Однако при превышении допустимой нормы удаляемая при сушке влага увеличивает пористость сырца.

### Уравнение прессования Бережного

В интервале давления прессования 10–200 МПа (до появления упругой отдачи сырца) при одностороннем прессовании зависимость между пористостью сырца и давлением прессования выражается уравнением Бережного следующей формулой:

$$\varepsilon = a - b \cdot \lg p, \quad (51)$$

где  $\varepsilon$  — истинная пористость;  $a$  и  $b$  — постоянные величины;  $p$  — давление прессования.

Постоянная  $a$  характеризует способность данной массы заполнять пространство без внешних усилий, не зависит от формы и размеров изделий. Подставляя значение давления прессования равному единицы, получаем, что пористость равна коэффициенту  $a$ , т. е. пористость свободно насыпанного порошка. Постоянная  $b$  отражает способность масс к уплотнению и зависит от реологических свойств массы и ее состава, от формы и размеров прессуемого изделия [9]. Величина отношения  $a/b$  является главным образом функцией твердости зерен прессуемого материала. Чем тверже материал, тем выше отношение. С повышением соотношения  $a/b$  относительное уплотнение прессовок в данном интервале давлений уменьшается. Это соотношение зависит от технологических факторов (влажность, зерновой состав, подготовка порошка и т. п.).

## Уравнение прессования Кондрашова

$$A \ln P = k_{\text{сж}}^m, \quad (51)$$

где  $P$  — давление прессования;  $A, m$  — экспериментальные константы.

Суммарный эффект уплотнения — коэффициент сжатия:

$$k_{\text{сж}} = \frac{H}{h} = \frac{V_3}{V_{\text{п}}} = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_3}, \quad (52)$$

где  $V_3$  и  $V_{\text{п}}$  — объем засыпки и прессовки;  $\rho_{\text{п}}$  и  $\rho_3$  — плотность прессовки и засыпки;  $H$  — высота засыпки;  $h$  — высота прессовки.

Причины появления неравноплотности по вертикали и горизонтали и методы ее устранения

Распределение давления по вертикали, т. е. параллельно направлению прессового усилия, подчиняется *уравнению Баландина*:

$$p_h = p_0 e^{\frac{kh}{R_r}}, \quad (52)$$

где  $p_h$  — удельное давление на уровне  $h$  от прессующего пуансона;  $p_0$  — удельное давление у поверхности пуансона, когда  $h = 0$ ;  $k$  — коэффициент трения;  $h$  — расстояние от прессующего пуансона, в пределе — толщина сырца;  $R_r$  — гидравлический радиус.

Различают коэффициент бокового давления и коэффициент трения. Коэффициент бокового давления — отношение бокового давления к давлению прессования. Зависит от зернового состава, способа сжатия, влажности пресс-порошка. Наличие бокового трения обуславливает неравноплотность не только по вертикали, но и по горизонтали.

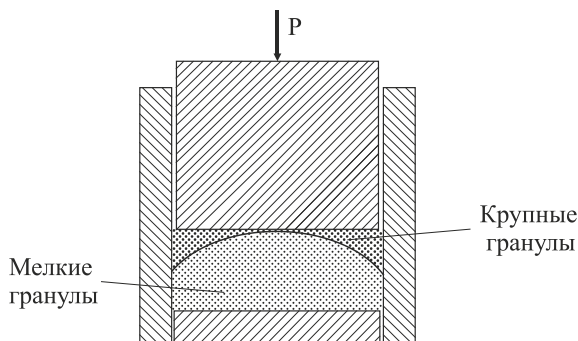


Рис. 10. Распределение прессуемого порошка в пресс-форме

На практике допускается разноплотность сырца между верхом и низом в пределах 1–2 %. Наибольшая плотность в верхних горизонтальных сечениях сырца наблюдается у стенок пресс-формы и уменьшается к центру изделия. В нижнем горизонтальном сечении наоборот — в центре плотность выше, чем у стенок. В верхней части сырца углы и ребра плотнее и прочнее, чем в нижней, в средней по высоте части создается зона равнопрочности. Неравномерность пористости может наблюдаться и в горизонтальных сечениях прессовки. Такое распределение плотности обусловлено действием сил внешнего трения. Радикальным средством снижения неоднородности плотности является двустороннее прессование. Неравноплотность частично снижают путем уменьшения коэффициента трения массы о стенки пресс-формы при использовании смазок [12].

При полусухом прессовании происходит прилипание масс к рабочим поверхностям пластин пуансонов. Снижению прилипания способствуют подогрев рабочих поверхностей пластин пуансонов пресса, напыление форсунками высокодисперсных материалов с низким поверхностным натяжением. В первом случае на границе сырец-пластина образуется паровоздушная прослойка, уменьшающая прилипание масс. Уменьшают прилипание антифрикционные материалы (теф-



тол) и высокая чистота обработки рабочих поверхностей пластин пресс-форм.

В механических прессах расстояния между пуансонами при их максимальном сближении постоянны, поэтому и толщина изделий получается постоянной. Кажущаяся плотность спрессованного сырца зависит только от глубины засыпки пресс-формы и свойств массы, а не от длительности прессования. Длительность прессования в этом случае влияет на выравнивание напряжений в сырце и в некоторой степени на удаление воздуха. При этом с увеличением глубины загрузки кажущаяся плотность изделий линейно увеличивается.

### Изостатическое прессование

Полусухое прессование в жесткой металлической форме не обеспечивает получения качественных заготовок при неблагоприятном соотношении геометрических размеров ( $h/R_r$  более 10, где  $h$  — толщина изделия,  $R_r$  — гидравлический радиус) и сложной конфигурации, при значительном различии в коэффициентах сжатия массы в разных частях, например тиглей, трубок.

Метод изостатического прессования заключается в приложении всестороннего давления к порошку, помещенному в эластичную оболочку. Основным его преимуществом по сравнению с прессованием в жесткой форме является уменьшение отношения  $h/R_r$ , создание в прессуемой заготовке напряженного состояния со значениями нормальных напряжений, превышающих величины, достигаемые при обычном прессовании, а также одновременное снятие давления. Это обеспечивает большую плотность и лучшую пропрессовываемость заготовок.

Различают два варианта изостатического прессования. При гидростатическом прессовании пресс-порошок или отформованную при небольших давлениях заготовку помещают в резиновую или полиуретановую тонкую оболочку, вакуумируют, за-

тем переносят в сосуд высокого давления и повышают давление рабочей жидкости (вода, глицерин, машинное масло). После прессования давление медленно снижают до атмосферного. Рабочую камеру открывают и извлекают отпрессованную заготовку из оболочки. Изостатическое прессование на воздухе называют квазиизостатическим. В этом случае роль рабочей среды, передающей давление, выполняет толстостенная эластичная оболочка. Такая оболочка исполняет роль несжимаемой жидкости и обеспечивает всестороннее нагружение заготовки, что придает ей требуемую форму. При таком способе прессования нет необходимости в аппаратах, работающих при высоких давлениях, и возможно использование гидравлического пресса.

Один из высокоэффективных способов прессования — *вибрационное уплотнение*. При сообщении зернам или гранулам пресс-порошка механических колебаний с частотой свыше 50 Гц между ними нарушается контакт, снижается внутреннее трение в массе и перераспределение частиц облегчается. Воздействие механических колебаний обеспечивает равномерность отформованной заготовки. Выделяют два способа виброформования: виброуплотнение без дополнительного механического воздействия и вибропрессование, при котором колебания массе сообщают вибрирующими матрицей и пуансонами при воздействии давления от 0,1 до 10 МПа. Метод не требует тяжелого прессового оборудования.

### Процессы при прессовании

В засыпке пресс-порошка наличествуют три фазы: сам пресс-порошок или твердая фаза, жидкость (вода) и газовая фаза. Со всеми тремя фазами в процессе формования происходят разные процессы. При приложении давления твердые частицы пресс-порошка сближаются в направлении действующего на них усилия, возникает необратимая деформация твердых частиц. По мере уплотнения материала снижается общий объем

пор, а доля жидкости при этом растет. При высоком давлении прессования объем жидкости равен объему пор. Жидкость при этом может выдавливаться на поверхность прессуемого изделия, что затрудняет процесс прессования. В процессе прессования происходит вытеснение части воздуха из прессовки, сжатие невытесненного воздуха в порах, растворение воздуха в жидкой связке и перераспределение воздуха внутри прессовки.

Виды брака изделий: трещины, перепрессовки. Они могут быть вызваны износом формы, наличием в прессуемом изделии захваченного воздуха, изгибом пуансона, чрезмерным трением, избыточным давлением, излишне высокой скоростью прессования, поскольку при этом затрудняется удаление захваченного воздуха, сегрегацией пресс-порошка (разделением на фракции).

### Прессование при высокой температуре

Метод изготовления изделий путем прессования порошков при их одновременном нагреве получил название горячего прессования. В нем совмещаются операции прессования и спекания материала. Этот метод имеет ограниченное распространение, и применяют его для получения изделий с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании (без давления) не образуют плотного тела. К таким материалам относятся карбиды кремния и бора, нитрид бора и др. Однако иногда горячее прессование применяют для изготовления керметов, оксидной и других видов керамики. При пониженных температурах горячего прессования активный процесс рекристаллизации, т. е. роста зерен спекаемого вещества, не происходит. В результате спекания изделие имеет мелкозернистую структуру и высокую относительную плотность. Метод горячего прессования ограничивает возможности изготовления изделий разнообразной формы. Можно лишь прессовать изделия простейшей формы, которая впоследствии может быть изменена путем механической обработки.

Для горячего прессования используют установки с графитовой формой и прессующим графитовым пуансоном. Необходимую температуру формы и прессуемого порошка создают индукционным нагревом. Прессование в графитовой форме обеспечивает слабовосстановительную среду, необходимую при спекании некоторых видов керамики. В отдельных случаях применяют корундовую матрицу и пуансон, а также жаропрочные сплавы. Горячее прессование осуществляют при температуре, зависящей от свойств прессуемого материала, которая колеблется от 1200 до 2000 °С.

Существует три стадии процесса горячего прессования:

1. Начальная стадия — уплотнение по Бережному ( $\varepsilon = a - b \cdot \lg p$ ). Истинная пористость снижается с повышением давления прессования.

2. На второй стадии — уплотнение по механизму вязкого течения (ползучесть), уравнение для которого вывел Меррем из формулы вязкого течения Бингама:

$$\ln \left[ \frac{1 - \rho_{\text{отн}}}{1 - \rho_0} \right] = \frac{3}{4} \frac{P}{\eta} \tau, \quad (53)$$

где  $\rho_{\text{отн}}$  — относительная плотность, т. е. плотность в долях от абсолютно плотного тела, плотность которого принимают равной 1;  $\rho_0$  — исходная относительная плотность в момент времени при  $\tau = 0$ , определяется опытным путем;  $\eta$  — вязкость массы при температуре прессования.

Из уравнения (53) определяют  $P$  — усилие прессования:

$$\ln(1 - \rho_{\text{отн}}) = \frac{3P\tau}{4\eta} + c, \quad (54)$$

где  $c = \ln(1 - \rho_{\text{отн}})$ , зависимость  $\ln(1 - \rho_{\text{отн}})$  от  $\tau$  выражается прямой линией. Это признак вязкого течения. По значению наклона прямой можно определить вязкость (вязкость снижается, а давление не повышается).

Кинетика уплотнения материалов определяется уравнением [9]:

$$-\ln \frac{1-\rho}{1-\rho_0} = 3 \frac{P\tau}{4\eta}, \quad (55)$$

где  $\rho$  — текущее значение плотности;  $\rho_0$  — плотность в момент приложения давления;  $P$  — удельное давление горячего прессования.

Отсюда можно рассчитать давление горячего прессования при данной температуре, определяющей величину вязкости  $\eta$ , необходимую для достижения заданного уплотнения  $\rho$  за время  $\tau$ , если исходная плотность была равна  $\rho_0$ .

3. Механизм диффузионного спекания, который описывается уравнением

$$\frac{\Delta\rho_{\text{отн}}}{\rho_0} \approx \sqrt{\tau}, \quad (56)$$

определяет зарастание (удаление) открытых пор. Иногда используют горячее прессование с использованием жидкофазного процесса спекания.

### 3.5.2. Формование керамических изделий из пластичных масс. Разновидности метода

Требования к формовочной массе [13]:

- 1) масса должна в результате продавливания через фильеру в точности принять заданную форму, т. е. в формовочной массе в необходимой степени должна развиваться пластическая деформация,
- 2) коагуляционная структура формовочных масс должна быть достаточно прочной, для сохранения реологических свойств в приемлемом диапазоне в формовочной машине под действием высоких напряжений сдвига;

- 3) экструдат должен сохранять приданную форму и быть пригодным для дальнейших технологических операций после выхода из фильеры;
- 4) сформованное изделие не должно иметь макродефектов, которые снижают его механическую прочность.

Существует несколько критериев оценки пригодности ПКМ к формованию. Один из них, предложенный В. С. Фадеевой, — коэффициент формуемости. Этот коэффициент определяется по результатам испытания на штампе постоянного сечения и оптимальным считается коэффициент, равный  $\pm 0,5$ . Этот критерий не является универсальным.

Пригодность массы для формования оценивают, применяя соотношение отдельных видов деформаций, обозначенных в диаграмме, предложенной С. П. Нечипоренко (рис. 11).

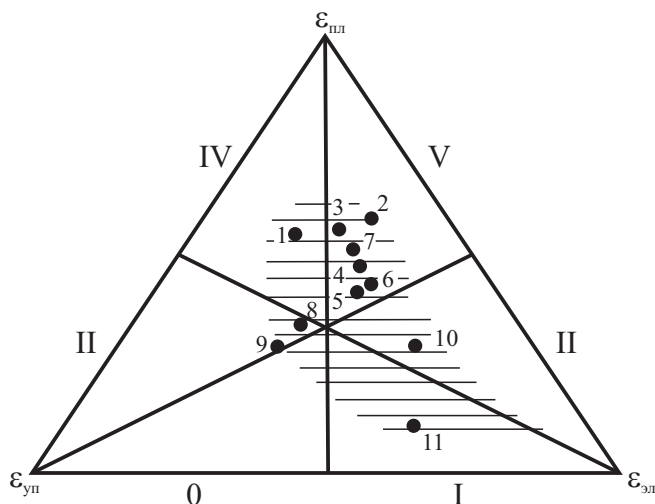


Рис. 11. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах:

- 1 — ультрафарфор; 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — парафин; 3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ПВС; 4 —  $\text{TiO}_2$  — ПВС;  
 5 —  $\text{TiO}_2$  — глина — ПЭО; 6 —  $\text{TiO}_2$  — глина — ПВС; 7 — графит — КМЦ; 8 — титанат алюминия — ПЭО; 9 — титанат алюминия — КМЦ; 10 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $\text{AlOOH}$ ;  
 11 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $\text{AlOOH}$  —  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Для успешного формования методом экструзии выделяют следующие требования к формовочным массам:

- 1) недопустимым является преобладание упругих деформаций, которое приводит к хрупкому разрушению экструдата;
- 2) необходимо, чтобы все виды деформаций были развиты в должной степени, т. е. доля отдельного вида деформаций не должна быть выше 70 %;
- 3) одних только структурно-механических свойств недостаточно для оценки пригодности массы к формованию.

Соотношение между внешним и внутренним трением также является показателем формовочных свойств масс, для его оценки используют коэффициенты внутреннего трения и сцепления массы. Формование считается возможным, если внутреннее трение массы (когезия) больше, чем величина трения о формирующий орган машины (аутогезия).

При обсуждении свойств пластичной массы как коагуляционной структуры выделяют критерии, по которым оценивают ее прочность. Среди них: полная мощность, затрачиваемая на течение  $N$  и  $\Delta N$ , — мощность, которая затрачивается на разрушение коагуляционной структуры. Эти параметры, как и допускаемое напряжение сдвига, определяют прочность, которую будет иметь сырец после выхода массы из фильеры — специальной, высокопрочной формы, через которую продавливают пластичную массу. Особенно важно уделять внимание этим величинам при изготовлении экструзией изделий с тонкими стенками. Сравнительно высокие значения  $N$  и  $\Delta N$  необходимы формовочной массе непосредственно и в процессе экструзии. Фильера имеет довольно высокое гидравлическое сопротивление, чем сложнее форма, тем выше это сопротивление. Для преодоления этого сопротивления к формовочной массе прикладываются внешнее давление, создаваемое шнеком или поршнем. Для масс, относящихся к неньютоновским жидкостям, с повышением напряжения сдвига вязкость может уменьшаться на несколь-

ко порядков. Если формовочная масса обладает недостаточно прочной коагуляционной структурой, то при экструзии может наблюдаться ее активное разрушение. Более прочная коагуляционная структура позволяет работать при более интенсивных внешних воздействиях. Требования к прочности коагуляционной структуры зависят от требуемой формы изделия.

Один из параметров, наиболее сильно влияющих на процесс течения, — индекс течения  $n$ . При формовании сложнопрофильных изделий используют массы с низкими значениями индекса течения, чтобы скорости течения пасты в центре фильеры и на ее периферии отличались на меньшую величину. Наиболее приемлемым считается индекс течения не более 0,3.

На основные свойства пластичной формовочной массы оказывают влияние следующие факторы: форма и размеры частиц твердой фазы, ее минеральный состав, вид и количество временной технологической связки, интенсивность образования гидратных слоев на поверхности частиц. Масса с максимально развитыми слоями физически связанной воды при минимальном содержании свободной воды в системе имеет лучшие формовочные свойства. Введение в массу электролитов позволяет добиться снижения формовочной влажности. Чрезмерное повышение дисперсности увеличивает усадку при сушке и обжиге, поэтому оптимальным считается зерновой состав, обеспечивающий создание каркаса из сравнительно крупных зерен для повышения предела текучести и уменьшения усадок.

Пластическое формование осуществляют следующими способами: выдавливанием (экструзией), допрессовкой и раскаткой. Выдавливание может являться окончательной операцией формования изделий грубой строительной керамики (кирпич), а может быть промежуточным этапом при переработке тонкокерамической пластичной массы перед раскаткой и допрессовкой.



### Раскатка пласта керамической массы в тела вращения

Раскатка массы в виде заготовок круглой формы в основном используется для формования посуды. Этот способ основан на постепенной деформации вращающейся заготовки при воздействии формирующего ролика (рис. 12).

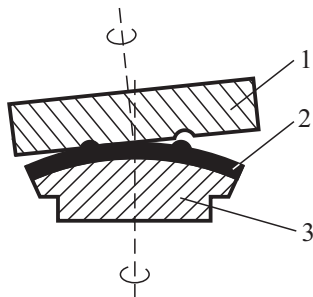


Рис. 12. Схема формования изделий раскаткой:

1 — формирующий ролик; 2 — заготовка; 3 — пористая форма

Формование происходит следующим образом: заготовку влажностью 19–22 % помещают на пористую форму, сообщают ей вращательное движение и постепенно прижимают к форме вращающимся в том же направлении шаблоном.

На подвешенный в вертикальной плоскости рычаг закрепляют стальной шаблон, который формирует внутреннюю поверхность полых изделий или наружную поверхность плоских изделий. При формовании шаблонами вращается форма, сам шаблон остается неподвижным. Тонкий шаблон, толщиной 6–8 мм, не уплотняет массу, а только срезает верхний слой, при этом наблюдается значительный сдвиг массы. Внедрение более толстых шаблонов с увеличением угла заточки позволяет уплотнить массу при формовании, снизить влажность массы на 1,5–2 %, устранить смачивание поверхности изделия водой и снизить деформацию изделия.

Вместо неподвижных шаблонов широко применяют формующие ролики — роликовые головки. При формовании и форма, и ролик вращаются. Роликовыми головками могут формоваться наружные и внутренние поверхности изделий. Под действием центробежной силы вращающейся формы и давления ролика масса распределяется по стенке формы.

После формования при необходимости излишек массы срезают. Отформованную заготовку вместе с формой предварительно сушат в сушиле до влажности 16–18 %, после чего отделяют от формы. Гипсовые формы после просушки и зачистки (обдвки) снова подаются к формовочным станкам.

В качестве материалов для ролика используется гидрофобная пластмасса. Возможно также применение подогреваемых металлических роликов для уменьшения трения на границе раздела масса — ролик. Среди материалов для пористой формы наиболее распространены гипс, эпоксидные смолы с наполнителем и поливинилхлорид.

### Экструзия пластичной керамической массы

Сущность этого способа заключается в следующем. Жесткая масса, содержащая от 12 до 20 % воды, продавливается вращающимся шнеком через мундштук из твердой стали или твердого сплава. Полые части изделия могут быть сформованы соответствующими кернами, размещенными внутри мундштука. Масса выходит в виде непрерывной ленты требуемой формы, разрезаемой затем на заготовки нужного размера. Главным агрегатом этой схемы является ленточный пресс. Шнековые (ленточные) вакуумные прессы являются агрегатами непрерывного действия и имеют высокую производительность, но требуют «мягких» масс. Дефекты, возникающие в заготовке, связаны с неравномерным движением массы.

Поршневые прессы являются периодически действующими агрегатами и создают большие усилия, обеспечивают тече-

ние масс, практически равномерное по всему сечению, хорошо подходят для прессования «жестких масс». Их используют для изготовления изделий из зернистых масс, содержащих глину, и масс из непластичных материалов.

Вакуумный ленточный пресс представляет собой систему из двух последовательно соединенных прессов. В первом прессе масса лопастным винтом транспортируется и продавливается через специальную решетку в вакуум-камеру. В вакуум-камере при переработке поддерживается разрежение 91–93 кПа. Из вакуум-камеры обезвоздушенная масса вторым лопастным винтом продвигается в головку и в мундштук второго пресса, где окончательно уплотняется и принимает форму бруса. Масса после обезвоздушивания становится более пластичной, формоустойчивой, плотной и прочной, так как воздух отощает глиняную массу и уменьшает связь между частицами.

Давление при допрессовке должно лишь незначительно превышать давление в ленточном прессе, которое следует принимать близким к критическому. При допрессовке пластичных заготовок трудно одновременно обеспечить постоянство размеров изделий. На качество допрессовки большое влияние оказывают состояние пластин пресс-форм и их смазка, а также смазка заготовок (2%-ный раствор стеарина в керосине). Зазор между пластинами и пуансонами прессформы не должен превышать 0,5–1,0 мм, нарушение этого приводит к образованию заусенцев на изделиях. Допрессовочные прессы развивают давление 1–6 МПа при исходной влажности заготовок 17–20 %.

Так как пластинчатые частицы глины ориентируются своей узкой гранью в направлении максимальной скорости течения массы, выдавливание сопровождается образованием анизотропной структуры масс. Анизотропия проявляется в неравномерной усадке изделий и их неодинаковой прочности в разных направлениях.

Допрессовку применяют для придания предварительно сформованной пластичной массе точных форм и размеров, по исполнению она аналогична полусухому прессованию.

Пластичная масса является практически несжимаемой, поэтому при допрессовке плотность заготовки не повышается. Давление формования благодаря высокой подвижности массы невелико (менее 1 МПа) и не регулируется.

Виды брака: возникновение эллиптических и S-образных трещин вследствие разности в скорости движения массы в центральном и поверхностном слоях. Для уменьшения трения массы об стенку в мундштук для смазки подается вода или пар. Имеются мундштуки с электросмазкой. Эффект смазки в данном случае проявляется вследствие электроосмотических явлений. Когда смазки недостаточно или масса имеет неравномерную влажность, на бруске, выходящем из мундштука, образуются рваные ребра или рваная поверхность; этот вид брака называют «драконовым зубом». Брак, получающийся при допрессовке пластичных заготовок, — затяжка углов, недопрессовка, косой срез, прилипание к пуансонам. Такой брак выявляется сразу, и дефектные изделия отсортировывают. Внутренние трещины часто выявляются только после сушки.

### Формование керамических изделий методом обточки

Для обработки заготовок изоляторов применяют обточку. Заготовку получают выдавливанием массы цилиндрической или конической формы, после чего подсушивают ее до влажности 16–18 % и обтачивают на токарно-копировальных станках керамическими или петлевыми резцами из износостойкой стали.

### 3.5.3. Литье керамических изделий в гипсовые формы

Шликерное литье представляет собой метод формования изделий из шликеров. Шликер заливают в пористую гипсовую форму. Вода из шликера под действием капиллярных сил проникает в поры формы, а твердая фаза отлагается и упаков-

ываается на стенках (происходит набор тела заготовки). При удалении кинетически свободной воды из слоев суспензии, примыкающих к поверхности формы, образуется полуфабрикат. Движущей силой процесса является разность влажностей гипсовой формы и суспензии. Жидкость, перемещаясь к форме под действием сил капиллярного всасывания, переносит частицы твердой фазы. Концентрация твердых частиц у поверхности формы увеличивается, тем самым увеличивая толщину слоя осадка. Снижение влажности слоя сопровождается повышением прочности заготовки. Через некоторое время, необходимое для набора нужной толщины черепа, излишки шликера при использовании сливного способа сливают, при этом массоперенос воды из слоя осадка продолжается, происходит дополнительное упрочнение и усадка заготовки, которые облегчают ее извлечение из формы.

Процесс образования на стенках гипсовых форм относительно плотного, частично обезвоженного осадка, являющегося стенками формируемого изделия, называют набором черепка.

Стадии набора черепка:

- 1) после заливки в форму в шликере возникают микропотоки под отсасывающим воздействием пор гипсовой формы;
- 2) достигая поверхности гипсовой формы частицы шликера откладываются на ней, принимая уплотненное, ориентированное положение;
- 3) образующийся плотный слой материала обладает малой влажопроводностью и замедляет процесс перемещения влаги от шликера в гипсовую форму.

Таким образом, влагообменные процессы протекают в трехслойной системе: шликер, слой материала и гипс. Сопротивление фильтрации этой системы можно выразить уравнением

$$R_{\Phi} = R_{\text{ш}} + R_{\text{м}} + R_{\text{г}}, \quad (57)$$

где  $R_{\text{ш}}$ ,  $R_{\text{м}}$ ,  $R_{\text{г}}$  — сопротивление влагопереносу в шликере, материале, гипсовой форме соответственно.

Лимитирующей стадией процесса набора является сопротивление влагопереносу слоем материала. После набора массы до требуемой толщины избыток шликера удаляют, заготовку предварительно подсушивают, затем извлекают из разъемной формы, сушат и обжигают. Метод шликерного литья применяют для получения тонкостенных изделий или изделий сложной формы.

Хороший литейный шликер должен удовлетворять разнообразным противоречивым требованиям таким, как:

- 1) достаточно низкая вязкость для обеспечения хорошей текучести;
- 2) чистая поверхность сливных изделий или высокое качество наливных изделий;
- 3) низкая скорость оседания;
- 4) возможность быстрого высвобождения изделия из формы;
- 5) низкая усадка изделий при сушке и высокая их прочность в высушенном состоянии;
- 6) удовлетворительная скорость набора черепка;
- 7) свободный от пены, газовых пузырьков и тому подобных включений шликер.

### Методы литья

Методы шликерного литья разделяют на метод сливного и наливного литья. Для изготовления тонкостенных полых изделий (чашки, тигли) применяют сливное литье. После заполнения формы шликером и набора на гипсовой форме массы необходимой толщины, излишки шликера сливают или отсасывают, и после подвялки заготовку извлекают из формы. Толстостенные изделия (санитарно-техническую керамику, элементы футеровки) формуют наливным литьем. Шликер выдерживают в форме до тех пор, пока полость формы полностью не заполнится осадком. В форму периодически добавляют новые порции шликера.

Повысить качество и производительность литья можно несколькими способами: вакуумирование шликера и заполнение формы шликером под вакуумом при нагреве шликера до 40–50 °С. Процесс набора черепа ускоряется при приложении избыточного давления к шликеру (до 7 МПа) и создании разряжения с внешней стороны формы. Эффективно использование метода центробежного литья и применение вибрации.

*Дефекты при литье изделий [14]:*

- трещины, которые возникают в период пребывания изделий в форме и после выемки; причины: неодинаковая влажность отдельных частей изделия и формы, резкие переходы от тонких к толстым частям, склонность шликера к расслаиванию, конструктивные недостатки формы;
- деформация и повреждение изделий возникает при выемке изделий высокой влажности;
- литейные пятна — возникают вследствие удара струи заливаемого шликера о стенку формы. Заливка снизу исключает это явление.

### Свойства и изготовление гипсовых форм

Существенным требованием, возникающим при шликерном литье и формовании на шпиндельных станках, является надлежащее качество гипсовых форм. Последние должны быть экономичными, простыми в изготовлении, а также иметь точные размеры и контролируемую пористость. Для указанных методов формования гипсовые формы являются идеальными. Формы для литья должны обладать следующими свойствами:

- 1) механическая прочность: форма должна выдерживать усилие не менее 1 кН;
- 2) шероховатость поверхности: не более 50 мкм;
- 3) коэффициент внешнего трения между массой и формой ( $f_e$ ) больше коэффициента внутреннего трения между слоями массы ( $f_i$ ).

На стадии подвяливания заготовки форма — это влагоаккумулирующий элемент. Она должна обеспечить равномерный отвод влаги от заготовки, что обеспечит равномерную усадку и беспрепятственное отделение от формы. На стадии подвяливания когезия должна преобладать над адгезией, иначе возможен присос.

Когезия — сцепление молекул физического тела под действием сил притяжения.

Адгезия — сцепление поверхностей разнородных твердых и/или жидких тел.

В процессе подвяливания на границе «форма-изделие» появляется некоторое количество свободной воды. Адгезия твердых тел при наличии жидкой прослойки описывается уравнением Юнга:

$$W_a = \sigma_b (1 + \cos \theta), \quad (58)$$

где  $W_a$  — равновесная работа адгезии;  $\sigma_b$  — поверхностное натяжение воды;  $\theta$  — краевой угол смачивания.

Необходимо, чтобы на границе «форма-изделие» был сухой контакт, то есть  $W_a$  должна быть минимальной. Для этого скорость отвода жидкости материалом формы из пограничного слоя должна превышать максимальную скорость миграции жидкости в керамической массе или изделии. Предельно допустимая скорость миграции жидкости в керамической массе:

$$V_{\max} = 4k_k \rho_k \Delta W_{\max} / \rho_b d, \quad (59)$$

где  $k_k$  — коэффициент влагопроводности керамической массы;  $\rho_k$  — плотность керамической массы;  $\rho_b$  — плотность воды;  $\Delta W_{\max}/d$  — максимально допустимый градиент влажности в материале, который обеспечивает сушку без трещин и деформаций;  $d$  — толщина изделия.

Гипсовые формы нужно тиражировать из-за их низкой оборачиваемости. Гипсовые формы изготавливают вручную,



на стенде и на конвейере. Это сложный, многооперационный процесс. Гипс представляет собой полуводный сульфат кальция, который при смешивании с водой регидратируется согласно уравнению



и образует волокнистую структуру с очень тонкими иглоподобными кристаллами. Для этой реакции на 1 кг гипса требуется около 0,2 кг воды. Для получения текучей смеси и обеспечения требуемой пористости литейных форм должно быть добавлено большее количество воды. При увеличении количества воды, взятой для затворения гипса, пористость и абсорбционная способность форм растут, а их прочность уменьшается.

Рабочие гипсовые формы для производственных процессов изготавливают в каповых формах, которые делают из специального плотного гипса или из различных композиций на основе пластмасс. Конструкция форм должна быть как можно более простой, но для большинства изделий приходится использовать формы, состоящие по меньшей мере из трех частей.

Стадии изготовления гипсовых форм:

1. Заготовка гипса.
2. Заготовка модели формы. Для этого предварительно отлитую гипсовую заготовку обрабатывают на точильном круге специальными резаками (клюшками) в соответствии с чертежом. Модель сушат и покрывают спиртовым лаком или олифой, чтобы повысить ее прочность. Модель постепенно изнашивается, и это вызывает большие расхождения в размерах отливаемых по ней форм. Чтобы избежать этого, изготавливают несколько маточных форм, в которых потом размножают копии модели, которые называют капами. Первую модель хранят как оригинал, гипсовые формы отливают по капам.

3. Изготовление пристроя (то, что используется для изготовления капа).

4. Изготовление рабочей формы.
5. Сушка формы.
6. Калибровка гипсовой формы.

### Литье термопластичных шликеров

Литье термопластичных шликеров осуществляют по следующей схеме:

- 1) подготовка дисперсной фазы;
- 2) приготовление термопластичной связки;
- 3) приготовление шликера;
- 4) подготовка форм к литью;
- 5) литье;
- 6) удаление связки;
- 7) спекание.

Дисперсионной средой служат парафин (стеарин, воск и др.) и ПАВ. Содержание твердой фазы составляет 85 %. Термопластичная суспензия при температуре 50–60 °С и содержании твердой фазы 85 % имеет вязкость в пределах 0,1–0,8 Па·с, т. е. вязкость воды при 20 °С. Содержание ПАВ в связке составляет 3–6 % и зависит от природы дисперсной фазы и ее удельной поверхности. Наиболее часто в качестве ПАВ применяют олеиновую, стеариновую, пальмитиновую кислоты, растительные масла и т. п. В качестве дисперсионной среды применяют также термореактивные смолы, вводимые в количестве 10–12 %.

Пластифицированный шликер заливают в металлические разъемные формы, в которых он охлаждается и твердеет. Отливку вынимают из формы, помещают в засыпку какого-либо порошка и нагревают до 1100–1150 °С (утильный обжиг). При этом происходит предварительное спекание и удаление пластификатора. Полученный полуфабрикат обжигают. Основным недостатком метода — необходимость операции по удалению связки, ее вредность.

### 3.6. Процессы при сушке керамических масс и изделий

---

Сушка — это удаление воды из влажного керамического полуфабриката или сырья в процессе испарения. Рассматривают как кинетику сушки (изменение средних значений влажности и температуры заготовки во времени), так и ее динамику (изменение влажности и температуры в каждой точке заготовки).

#### 3.6.1. Поведение глин при нагревании

Керамические изделия, отформованные из пластичных масс с определенным содержанием глинистого вещества, представляют собой капиллярно-пористые коллоидные системы. Сушка испаряющихся систем (например, воды) возможна при условии, если давление водяных паров на поверхности тела, которое подвергается сушке, больше давления паров воды в окружающей среде. Перемещение влаги из внутренних слоев происходит вследствие разности концентраций внутри и на поверхности испарения. Вода в полуфабрикате может перемещаться в виде жидкости или пара. Движущей силой в твердом теле при этом является влажопроводность и термовлажопроводность. Влажопроводность — это движение воды из центральных участков изделий к поверхности под влиянием градиента влажности. Влажопроводность обусловлена как диффузией, так и капиллярным перемещением. Она зависит от состава и структуры материала, поверхностного натяжения воды и ее вязкости. Непластичные или малопластичные и крупнозернистые материалы (дианс, магнезит и др.) обладают более высокой влажопроводностью, чем пластичные (глина и др.) и тонкозернистые материалы. Поверхностное натяжение воды увеличивается с понижением вязкости. В связи с этим скорость движения влаги по капиллярным каналам сырца становится выше. Явление термо-

влажностности наблюдается при сушке изделий, имеющих разную температуру на поверхности и в центре, при этом вода в капиллярных каналах перемещается от поверхности к центру. При внешнем обогреве влажностность и термовлажностность направлены в противоположные стороны и алгебраическая сумма этих потоков определяет действительное движение воды в сырьце. Необходимо вести процесс сушки при внешнем обогреве при таких условиях, когда термовлажностность незначительна.

Процесс сушки делится обычно на четыре периода (рис. 13). Первый — период подогрева. В это время устанавливается постоянная температура, т. е. наступает равновесие между количеством тепла, сообщаемого телу и расходуемого на испарение влаги. Влажностность в системе уменьшается.

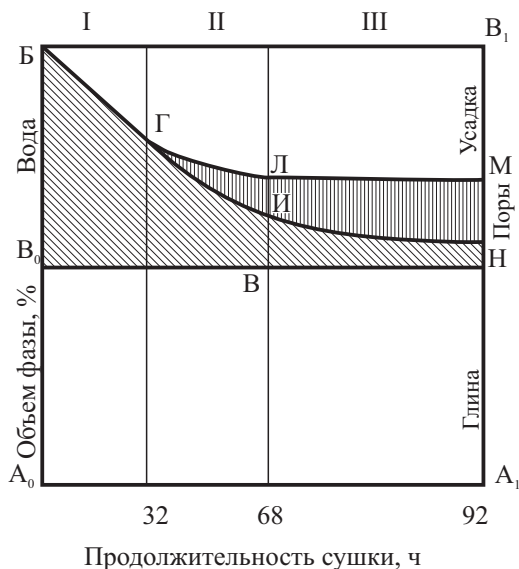


Рис. 13. Диаграмма Берри. Изменения усадки и влажности изделий при сушке в зависимости от ее продолжительности

Второй — период постоянной скорости сушки. В этом периоде температура сырца повышается только до температуры мокрого термометра и стабилизируется. При этом происходит адиабатическое испарение (т.е. при постоянной температуре и давлении). Начинается интенсивная объемная усадка материала вследствие сближения частиц. При уровне влагосодержания, когда частицы входят в контакт, пленка жидкости исчезает с поверхности, создается сопротивление для поступления воды к поверхности и сушка с усадкой начинают замедляться. Влажность, при которой это происходит, называется критической. Вследствие удаления механически связанной воды возрастает пористость сырца. Этот период считается наиболее опасным для изделий из-за низкой скорости диффузии изнутри. Усадка поверхностных слоев становится больше, чем в глубине материала, это создает внутренние напряжения, из-за которых в изделии могут образоваться трещины. В это время необходимо применять мягкие режимы сушки, т.е. температура не должна быть высокой, а теплоноситель должен быть достаточно влажным.

Третий период характеризуется снижением скорости сушки с дальнейшим снижением влажности. Температура изделий повышается, так как поверхность испарения перемещается внутрь изделия. Выравнивается разность между температурами воздуха и поверхности изделия. Температура поверхности материала в процессе высыхания в этом периоде поднимается до температуры сухого термометра. В это время сушку можно интенсифицировать, повышая температуру и снижая влажность теплоносителя. Четвертый — период равновесной влажности, в котором скорость сушки приближается к нулю. В этом периоде возможно применение жестких режимов сушки.

На диаграмме Берри линия БГЛМ характеризует изменение усадки образца глины в процессе сушки, линия БГИН соответствует процессу удаления воды; до момента Г объемная усадка обусловлена только удалением воды и равна ее объему, при

дальнейшей сушке объем удаляемой воды становится больше объемной усадки. Отрезок В<sub>1</sub> М соответствует объемной усадке, а МН — объему пор в образце.

В процессе сушки удаляется свободная, рыхлосвязанная и капиллярная вода. Удаление химически связанной (кристаллизационной) воды происходит при более высокой температуре, обычно при нагреве во время обжига. Испарение свободной влаги в процессе сушки сопровождается усадочными явлениями. Тонкодисперсные материалы вследствие небольших размеров капилляров обезвоживаются медленно и дают более высокую усадку, чем грубозернистые. Наибольшую чувствительность к сушке имеют глины монтмориллонитового состава.

Склонность глины к образованию трещин при сушке взаимосвязана со степенью ее усадки, и тем меньше, чем меньше величина объемной усадки глины. Эту закономерность отражает коэффициент восприимчивости (чувствительности) глин к сушке  $K_q$  (по З.А. Носовой) [10]:

$$K_q = \frac{V_{yc}}{V_{пор}} = \frac{V}{V_0 \left( \frac{g_0 - g}{V_0 - V} - 1 \right)}, \quad (60)$$

где  $V_{yc} = \frac{V_0 - V}{V_0}$  — объемная усадка, см<sup>3</sup>;  $V_{пор}$  — объем пор в воз-

душно-сухом состоянии, см<sup>3</sup>;  $V_0$  — объем свежесформованного образца, см<sup>3</sup>;  $V$  — объем высушенного образца, см<sup>3</sup>;  $g_0$  — масса образца после формования, г;  $g$  — масса высушенного образца, г.

Чем больше величина  $K_q$ , тем восприимчивее глина к сушке. Для низкочувствительных глин  $K_q < 1$ , для высокочувствительных  $K_q > 2$ . Влажность в поверхностной и центральной зонах изделия в процессе сушки изменяется неодинаково, поэтому в изделии наблюдается неравномерная усадка. Именно неравномерность усадки и обусловленные усадкой внутренние мест-

ные напряжения обуславливают образование трещин и брака в процессе сушки.

### 3.6.2. Уравнение сушки по А. В. Лыкову

Испарение воды в процессе сушки происходит диффузионным путем, при этом движущей силой является разность парциальных давлений пара в объеме теплоносителя и у поверхности изделия. В случае интенсивного подвода теплоты испарение влаги может происходить в глубинных слоях заготовки и удаление воды идет по механизму паропроводности. Общий поток влаги в объеме сырца описывают дифференциальным уравнением А. В. Лыкова:

$$j = -k\rho \frac{\partial W}{\partial x} \pm k\rho\delta \frac{\partial t}{\partial x} - D\rho \frac{\partial P}{\partial x}, \quad (62)$$

где  $j$  — плотность потока влаги, равная количеству воды, проходящей через единичную площадь в единицу времени, кг/м<sup>2</sup>·с;  $k$  — коэффициент влагопроводности, м<sup>2</sup>/с;  $\delta$  — термоградиентный коэффициент, 1/К;  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии пара, м<sup>2</sup>/Па·с;  $\rho$  — кажущаяся плотность твердой фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $\frac{\partial W}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial t}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial P}{\partial x}$  — градиенты влажности, температуры и давления в объеме материала.

На величину коэффициента влагопроводности  $k$  оказывают влияние: структура, температура и влажность материала. Коэффициент  $k$  увеличивается с ростом размера частиц твердой фазы и капилляров. Термоградиентный коэффициент  $\delta$  определяется величиной влажности и принимает максимальное значение при критической влажности. Коэффициент молекулярной диффузии пара  $D$  прямопропорционален изменению влажности и температуры.

Сушку можно интенсифицировать несколькими способами или их комбинацией:

- созданием условий для однонаправленности процессов влагопроводности и термовлагопроводности при увеличении температуры заготовки по сравнению с температурой окружающей среды (теплоносителя); этот способ применяют при сушке полых изделий (электроизоляторов, тиглей), для чего помещают нагреватели во внутреннюю полость заготовки либо используют сушку изделий токами промышленной частоты;
- умеренным повышением пористости заготовки и размеров частиц твердой фазы для увеличения коэффициента влагопроводности;
- снижением общего давления в сушильной камере.

### 3.6.3. Способы сушки

Искусственная сушка производится при подведении теплоты извне [1]. Наиболее распространен способ *конвективной сушки* разбавленными дымовыми газами, горячим воздухом из зоны охлаждения туннельной печи или специально нагретым воздухом. Возможно проведение конвективной сушки как в камерных, так и туннельных сушилах. Скорость такой сушки невысока, ей препятствует термовлагопроводность, имеющая место в направлении от поверхности к центру изделия. Для интенсификации сушки используют предварительный прогрев заготовки теплоносителем с высокой температурой и 100 %-ной влажностью с последующим снижением его влажности.

*Радиационная сушка* основана на явлении теплового излучения. Для этого вида сушки применяют электрические излучатели, газовые горелки или лампы инфракрасного света. Нагревание излучением обеспечивает равномерное испарение воды как с поверхности, так и из объема заготовки. Особенно эффективно применение радиационной сушки на заключительной стадии. Часто совмещают виды радиационной и конвек-



тивной сушки: на первой стадии используется конвективный теплообмен, на заключительных — радиационный. При сушке крупногабаритных изделий излучатели помещают во внутреннем объеме заготовки (тигля, корпуса изолятора).

*Контактную сушку* проводят при непосредственном соприкосновении заготовки с нагретой поверхностью.

*Сушка токами высокой частоты* основана на поглощении энергии электромагнитного поля заготовкой, которая во влажном состоянии является проводником электрического тока. При этом непосредственного контакта изделия и электродов не требуется. Влагопроводность и термовлагопроводность при таком способе сушки совпадают по направлению, изделия нагреваются до температуры выше температуры окружающей среды.

При *контактной электросушке* (сушка изделий токами промышленной частоты) через тело заготовки пропускают переменный ток. Принцип действия способа аналогичен предыдущему. Увеличение сопротивления при снижении влажности заготовки увеличивает выделение тепла и повышает скорость сушки.

Оба вида сушки с применением переменного тока высокой частоты — весьма энергоемкие процессы. Они позволяют сушить крупногабаритные изделия с высокой скоростью, но требуют существенных капитальных затрат и применяются в случае производства толстостенных изоляторов.

### **3.7. Процессы при спекании и обжиге**

#### **3.7.1. Классификация процессов спекания по участвующим фазам и механизму переноса вещества**

Спеканием называют образование монолитного тела при нагревании порошковой заготовки. В его основе лежат механизмы массопереноса в твердой фазе [4].

Процесс спекания может сопровождаться следующими внутренними процессами:

- изменением числа, размеров и формы пор;
- ростом кристаллов (зерен);
- снижением и выравниванием остаточных (после прессования) напряжений;
- образованием жидкой фазы;
- пространственным перераспределением фаз;
- изменением концентрации дефектов в кристаллических фазах.

Спекание в ряде случаев сопровождается полиморфными превращениями некоторых фаз или химическими реакциями в твердых фазах. Спекание может происходить с участием жидкой фазы с образованием новых химических соединений и твердых растворов. При последующем охлаждении могут наблюдаться некоторые обратные процессы: полиморфные превращения, образование стеклообразной фазы, кристаллизация расплава и возможное возникновение кристаллизационного давления.

Физическая химия характеризует спекание как самопроизвольный процесс уменьшения свободной поверхностной энергии порошкообразного тела при нагревании, а «движущей силой» спекания является свободная энергия частиц, если спекание не сопровождается образованием новых фаз (рис. 14).

В технологическом отношении спекание характеризуется по А. С. Бережному обобщенным коэффициентом спекания:

$$Z = C_1 (P_1 - P_2) / P_1 + C_2 (F_2 - F_1) / F_1, \quad (63)$$

где  $(P_1 - P_2) / P_1$  — относительное изменение пористости;  $(F_2 - F_1) / F_1$  — относительное повышение прочности;  $C_1$  и  $C_2$  — коэффициенты.

Общим вопросом спекания является температура спекания. При спекании некоторых материалов (огнеупорных глин) при

повышении температуры наблюдается сначала уменьшение пористости, а затем её повышение (вспучивание). Если характеризовать спекание только как процесс уплотнения, то температурой спекания можно считать температуру, предшествующую увеличению пористости. Эту температуру нормируют. За температуру спекания, согласно С. Г. Тресвятскому, принимают температуру, соответствующую точке перегиба на кривой зависимости относительной пористости  $\varepsilon_{\text{отн}}$  от температуры (рис. 15). Значение этой температуры находят построением зависимости первой производной изменения пористости по температуре от температуры обжига.

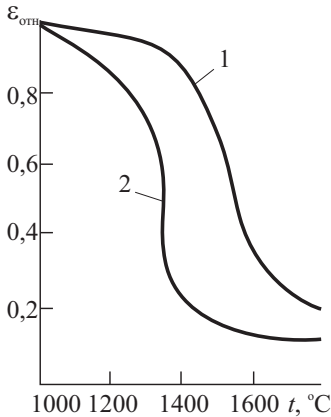


Рис. 14. Зависимость относительной пористости от температуры обжига:

1 — оксид магния до вибропомола;  
2 — после вибропомола

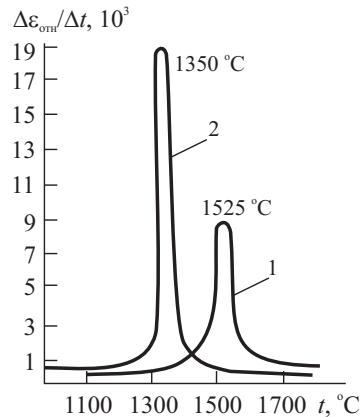


Рис. 15. Зависимость первой производной  $\Delta\varepsilon_{\text{отн}}/\Delta t$  от температуры  $t$ :

1 — оксид магния до вибропомола;  
2 — после вибропомола

По Тамману относительную температуру спекания определяют как функцию температуры плавления:

$$\theta = T_{\text{спек}}/T_{\text{пл}}, \quad (64)$$

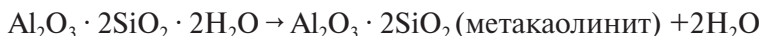
где  $T_{\text{спек}}$ ,  $T_{\text{пл}}$  — абсолютные температуры спекания и плавления.  
Для тугоплавких оксидов:

$$\theta = 0,8 T_{\text{пл}}. \quad (65)$$

### **3.7.2. Физико-химические процессы, происходящие при нагревании глины**

Процессы, происходящие в глинах при нагревании, изучают методом дифференциального термического анализа (ДТА):

- 1) 150–200 °С — удаление гигроскопической (адсорбционной) воды;
- 2) 550–580 °С — удаление химически связанной воды из каолинита, потеря пластичности каолинита;



- 3) 980–1000 °С — появление первичного муллита по реакции



Муллит характеризуется плотностью 3 г/см<sup>3</sup>, температурой плавления 1910 °С. Установлено, что водяной пар и вакуум интенсифицируют процесс образования муллита. Известны добавки, ускоряющие процесс его образования. Минерализующее действие добавки зависит от эффективного радиуса ее катиона. С уменьшением ионного радиуса увеличивается минерализующее действие катиона. Однако  $\text{Ti}^{4+}$  имеет самый малый радиус, но вызывает появление серого цвета в фарфоре.

При обжиге малощелочных каолинистых глин, содержащих более 30 %  $\text{SiO}_2$ , образуется кристобалит, снижающий химическую стойкость и прочность изделий. При содержании  $\text{SiO}_2$  меньше 30 % и гидрослюдой более 18 %,  $\text{SiO}_2$  частично растворяется в расплаве, нерастворившийся  $\text{SiO}_2$  остается без изменений.

### 3.7.3. Теории спекания

Основоположник теории спекания и математического анализа спекания — Я. И. Френкель. Основой теории спекания являются закономерности вязкого течения аморфных тел. Механизм спекания обуславливается самопроизвольным объемно-вязким течением материала в полость поры за счет перемещения вакансий. В этом процессе имеет место диффузия вакансий в кристаллической решетке. Движущей силой самопроизвольного уплотнения пористого тела является стремление к уменьшению свободной энергии поверхности, при этом кинетика процесса определяется закономерностями вязкого течения (ползучести) вещества. Силой, обуславливающей уплотнение, считается поверхностное натяжение (лапласовское капиллярное давление). Недостатком теории Френкеля является то, что она не учитывает реальную геометрию системы и состояние спекаемого порошка.

#### Твердофазное спекание как диффузионный процесс

При спекании однофазных кристаллических порошков могут иметь место следующие механизмы переноса вещества между твердыми частицами:

- пластическая деформация,
- диффузионное перемещение,
- испарение (сублимация) вещества и его конденсация на поверхности частиц.

Процесс спекания, рассматриваемый на модели сферических тел, можно условно разбить на три стадии. Начальная стадия включает припекание частиц, сопровождающееся увеличением площади их контакта. Контакты между частицами на этой стадии еще малы, и поры являются непрерывной фазой. При дальнейшем повышении температуры происходит интенсивное нарастание контактов и значительная усадка, вследствие даль-

нейшего сближения частиц, но механическая прочность увеличивается незначительно. Движущей силой спекания на начальной стадии является избыток свободной энергии, который определяется дисперсностью порошка и дефектами кристаллической решетки.

Уравнение кинетики спекания для области большой пористости, основанное на изменении пористости в области наличия открытых и закрытых пор, было предложено П. П. Будниковым:

$$\frac{1-2\rho}{\rho(3-\rho) \cdot (1-\rho^2)} d\rho = -\frac{3}{2} \frac{\sigma}{r_0 \eta} d\tau, \quad (66)$$

где  $\rho$  — пористость;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $r_0$  — начальный радиус частицы;  $\eta$  — коэффициент вязкости;  $\tau$  — время.

На второй стадии происходит припекание частиц в зонах контактов, которые начинают уплотняться. Образуется сетка зерен. Размеры пор, имевших вид сообщающихся каналов, постепенно сокращаются. Поры образуют изолированные области, которые могут локализоваться как по границам зерен, так и внутри их. С увеличением плотности возрастает и механическая прочность материала. На второй стадии избыточная энергия в основном обусловлена энергиями свободных поверхностей пор и межкристаллических границ и зависит от их кривизны и протяженности.

Конечная стадия спекания характеризуется ликвидацией отдельных пор и дефектов решетки в результате уменьшения свободной поверхности за счет удаления пор и роста кристаллов, сокращения протяженности границы раздела пора — кристалл.

Пинес Б. Я. приводит следующий физический механизм заполнения пор: повакансионное испарение поры как «капли пустоты» в кристалл, а затем диффузия вакансий к стокам — границам и внешней поверхности тела. Процесс диффузии обусловлен наличием точечных дефектов или вакансий. Направление и интенсивность диффузии зависят от градиента вакансий — разницы в концентрации вакансий. При рассмо-

трении закономерностей перемещения вещества между различными участками кристалла его рассматривают как диффузию вакансий, направленную в сторону, противоположную диффузии атомов вещества.

Пористое кристаллическое тело характеризуется неравномерным распределением вакансий. Вблизи искривленных поверхностей, например пор, вакансий больше, чем вдали от поры. Уравнение Пинеса описывает концентрацию вакансий вблизи поры таким образом:

$$\xi_R = \xi_0 \left( 1 + \frac{2\gamma}{R} \frac{\Omega}{kT} \right), \quad (67)$$

где

$$\xi_0 = \exp \left( -\frac{E_v}{kT} \right), \quad (68)$$

$\xi_0$  — равновесная концентрация тепловых вакансий;  $E_v$  — энергия образования вакансии (пара Шоттки), для тугоплавких оксидов  $E_v \ll 1$  эВ;  $\gamma$  — поверхностная энергия;  $\Omega$  — объем, приходящийся на вакансию;  $kT$  — фактор Больцмана;  $R$  — радиус поры.

Пинес внес в теорию спекания одно из самых фундаментальных положений, которое состоит в том, что вблизи поверхности поры равновесная концентрация вакансий выше, чем вблизи плоской поверхности. Поэтому между внутренней частью пористого тела и его плоской поверхностью устанавливается градиент концентрации вакансий, под влиянием которого они устремлены к поверхности. Обратный поток атомов приводит к диффузионному зарастанию пор. В отличие от теории Френкеля эффективный коэффициент самодиффузии определяется не равновесной концентрацией тепловых вакансий, а их избытком, который обусловлен кривизной поверхности пор.

Движение вакансий происходит по наиболее легкому диффузионному пути, скорость перемещения вакансий увеличивается в ряду объем — дислокация — граница — внутренняя поверхность — внешняя поверхность. Таким образом, вакансии

перемещается по местам с ослабленными химическими связями, и для твердых тел процесс осуществляется с затратой аккумулированной энергии. Концентрация вакансий определяется механизмами активации, которые осуществляются за счет подводимой или аккумулированной телом энергии.

Аморфные тела подобно жидкостям обладают вязким течением, которое осуществляется кооперативно группой атомов путем сдвига, поворота. У них сферическая симметрия химических связей, т. е. все связи равноценны, и подстройка микро- и макрообъемов тела при деформировании осуществляется без затруднений. При образовании решетки кристалла проявляется преимущественная направленность и тем самым обусловленность ориентации движения отдельных элементов. В сложной решетке керамики, состоящей из нескольких подрешеток, кооперативное движение практически не происходит. Возможна только диффузия различающихся по размеру, величине и знаку заряда ионов, обладающих жестко направленными и большими по величине ионно-ковалентными связями — диффузионно-вязкое течение.

В зависимости от размера спекаемых частиц выделяют разные механизмы аккумулирования энергии, которая расходуется на уплотнение частиц при спекании помимо подводимой энергии извне в виде тепла. Порошки с размером частиц более 1 мм, получаемые при помоле порошков в мельницах, аккумулируют энергию в виде энергии свободных поверхностей с ненулевой кривизной и в виде энергии дефектов кристаллической решетки. Для порошков с размером частиц менее 1 мкм, получаемых химическими методами, к уже перечисленным добавляется повышение энергии атомов (ионов) с некомпенсированными химическими связями, находящимися на поверхностях, выступах, углах частиц нанометрового размера. Другая сторона наноразмерного состояния проявляется в возникновении в частицах больших сил всестороннего сжатия вследствие увеличения поверхностного натяжения. Такие частицы нахо-



дятся в неустойчивом состоянии, которое приводит к изменению характеристик материала, в частности, к снижению температуры плавления такого порошка по сравнению с монолитом.

Различия в состояниях выделенных двух видов порошков обуславливают их поведение при спекании. Крупные частицы упрочняются и уплотняются главным образом путем диффузионно-вязкого течения, обусловленного потоком вакансий от источников к стокам в поле сил поверхностного натяжения при наличии участков с ненулевой кривизной. Скорость процесса задается эффективным коэффициентом диффузии, который определяется концентрацией и подвижностью вакансий. На различных стадиях спекания изменяются источники и стоки вакансий и поэтому диффузионный путь, который они проходят по поверхностям пор, границам и объему кристаллов, лимитируется коэффициентом поверхностной, граничной и объемной диффузии.

Высокодисперсные и высокодефектные порошки спекаются по механизму диффузионно-вязкого течения, но к нему добавляется еще механизм подстройки путем сдвига, поворот атомов (ионов) на расстоянии порядка одной элементарной ячейки, то есть перестройки связей в приграничных слоях элементарной ячейки. Результатом этого является слияние соседних кристаллов. Этому способствует высокая степень дефектности, когда состояние частиц ближе к аморфному, чем к кристаллическому. Состояние высокодисперсных порошков наследуется в мелкокристаллической керамике, изготовленной на их основе, — снижается ее микротвердость, показатель преломления и температура плавления.

### Жидкостное спекание

В технологии керамики глиносодержащим, алюмосиликатным и некоторым видам технической керамики свойственно спекание с участием жидкой фазы. Появление расплава в спе-

каемых заготовках при высоких температурах обычно вызвано примесями в исходном сырье. Среди таких примесей — легкоплавкие минералы и оксиды, образующие эвтектические расплавы. Для повышения плотности спекаемых изделий и регулирования их свойств в состав масс вводят легкоплавкие минералы, например полевой шпат или искусственно полученные легкоплавкие стекла — минерализаторы.

Образующийся при обжиге расплав смачивает твердые частицы, входящие в состав спекаемого изделия, и стягивает их под действием сил поверхностного натяжения (рис. 16). Возможно два варианта спекания с участием жидкой фазы: отсутствие химического взаимодействия расплава с твердой фазой, и растворение твердых частиц либо их химическое взаимодействие.

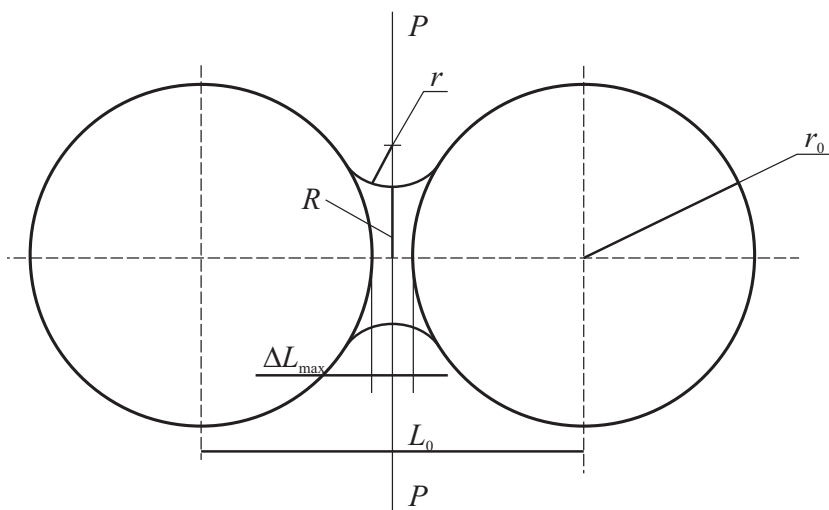


Рис. 16. Схема жидкофазного спекания и стягивания двух твердых сферических частиц:

$r_0$  — радиус частиц;  $L_0$  — расстояние между центрами частиц;  $\Delta L_{\max}$  — максимальное сближение до соприкосновения сфер ( $\Delta L_{\max} = L_0 - 2r_0$ );  
 $P$  — избыточное давление

При спекании с участием жидкой фазы происходят следующие процессы. Расплав создает прослойку между двумя близко расположенными твердыми частицами, условно имеющими сферическую форму. Прослойка расплава при этом приобретает форму вогнутой линзы. На вогнутом мениске линзы на границе с газовой средой силой поверхностного натяжения создается избыточное давление, направленное в сторону центра кривизны. Избыточное давление  $P$  может быть выражено следующим уравнением:

$$P = \sigma_{\text{жг}} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right), \quad (69)$$

где  $\sigma_{\text{жг}}$  — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ;  $r$  и  $R$  — главные радиусы, характеризующие кривизну кольцевого мениска линзы ( $r$  — меньший радиус вогнутой поверхности и  $R$  — радиус выпуклой поверхности в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа (рис. 16)).

Жидкость из зоны контакта перемещается под действием давления  $P$ , обуславливая сближение твердых частиц на некоторое расстояние, что и вызывает усадку материала в целом.

При повышении температуры спекания снижается вязкость расплава и ускоряется спекание. Однако чрезмерное снижение вязкости недопустимо, так как это влечет за собой размягчение и деформацию изделий под влиянием сил тяжести.

При отсутствии взаимодействия между расплавом и твердой фазой, после достижения между частицами контакта уплотнение прекращается. На степень уплотнения по этой схеме влияет зерновой состав твердых частиц и характер их упаковки, а также объемное содержание жидкой фазы при спекании.

Более распространен и предпочтителен вариант, при котором жидкость растворяет частицы твердой фазы. По мере их растворения в первоначально ненасыщенном расплаве содержание вещества растворенной фазы увеличивается. Такой вариант жидкофазного спекания не прекращается при мак-

симальном сближении твердых частиц, так как происходит растворение контактных участков и дальнейшее стягивание зерен. Количество вводимого плавня, способного растворять твердую фазу, может быть сравнительно небольшим.

Растворимость частиц с малым радиусом кривизны всегда больше растворимости крупных частиц. Растворение твердой фазы происходит у поверхности частиц с малым радиусом, а ее последующая кристаллизация из расплава у поверхности с большим радиусом. Таким образом, происходит перенос вещества через расплав с выпуклых участков и малых кристаллов на более плоские (или вогнутые) участки и крупные кристаллы. При этом наиболее мелкие кристаллы могут полностью раствориться. Данный процесс в целом укрупняет кристаллы, сглаживает их поверхность, это в свою очередь создает возможность более плотной упаковки твердой фазы в спекаемой заготовке.

#### Изменение размера пор, давления газа в порах при спекании

С увеличением контакта между частицами поры сфероидизируются и, располагаясь по границам зерен, принимают цилиндрическую форму. Фаза пустоты при этом может быть представлена совокупностью сообщающихся протяженных открытых пор (каналов). Цилиндрические поры, у которых длина становится много больше диаметра, начинают дробиться с образованием закрытых пор. Характерно, что при спекании различных веществ пористость во всех случаях остается открытой до достижения материалом плотности — 85 % (иногда до 95 %), после чего образуются закрытые поры и при относительной плотности ~ 95 % открытых пор уже не бывает. Переход открытой пористости в закрытую не зависит от материала и начальной пористости прессовки, а определяется геометрическими изменениями, неизбежными при переходе от укладки порошка к монолитному телу.

Механизм спекания (залечивания) одиночной поры зависит от свойств среды. В аморфном теле пора залечивается посредством вязкого течения вещества в пору. Для кристаллического тела характер спекания определяется отношением размера поры к среднему расстоянию стока вакансий.

Поры разного размера, передвигаясь в теле, находящемся в термопластическом состоянии, при столкновении друг с другом, сливаясь, будут иметь размер объединенной поры больше суммы объемов пор до слияния, так как лапласовское давление при этом уменьшится. Движение пор под влиянием градиента температур идет в направлении к более высокой температуре и осуществляется по механизму «испарение-конденсация». Скорость движения пор зависит от их размеров.

### Собираательная рекристаллизация

В общем виде рекристаллизация представляет собой самопроизвольно протекающий при нагревании многостадийный процесс полной или частичной замены одних зерен определенной фазы другими зернами этой же фазы, обладающими меньшей энергией и более высоким структурным совершенством. Различие между спеканием и рекристаллизацией состоит в том, что в первом случае вещество перемещается, главным образом, внутри отдельных частиц, а при рекристаллизации — от одного зерна к другому. Рекристаллизация происходит при температуре более высокой, чем спекание. Движущие силы рекристаллизации обусловлены стремлением системы к более равновесному состоянию с меньшей суммарной поверхностью зерен.

Существует три стадии рекристаллизации — первичная, собирательная и вторичная. Первичная стадия заключается в образовании центров рекристаллизации. Заготовка, сложенная из сравнительно крупных частиц размером более 1 мкм, всегда содержит небольшие, но выраженные кристаллы, они явля-

ются центрами кристаллизации, поэтому начальная стадия рекристаллизации практически отсутствует.

Собирательная рекристаллизация — это процесс роста одних зерен за счет других в одной и той же фазе вследствие миграции границ зерен. При этом новые зерна имеют практически ту же объемную энергию и близкие размеры, отличающиеся не более чем в 3–4 раза. Движущей силой процесса являются неуравновешенность зернограницного натяжения в тройных стыках границ зерен и кривизна границ. Эта сила соответствует разнице между значениями свободной энергии и суммарной поверхностной энергии исходного тонкозернистого материала и крупнозернистого, образовавшегося в результате уменьшения поверхности межзеренных границ.

Уменьшение свободной энергии системы  $\Delta F$  обусловлено поверхностным натяжением и зависит от кривизны границы между кристаллами:

$$\Delta F = \sigma V \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (70)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $V$  — атомный объем;  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны границы между кристаллами.

Процесс рекристаллизации протекает в направлениях к центрам кривизны границ зерен. При этом кривизна уменьшается и границы спрямляются.

Скорость движения границы обратно пропорциональна радиусу зерен  $dR/d\tau = 1/R$ . Зависимость изменения размера кристаллов  $R$  во времени при постоянной температуре можно представить в виде следующего уравнения:

$$R^2 - R_0^2 = k\tau, \quad (71)$$

где  $R_0$  — начальный размер кристаллов;  $k$  — постоянная скорости процесса, которая изменяется по уравнению

$$k = e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (72)$$

в котором  $Q$  — энергия активации роста кристаллов;  $T$  — температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Теоретически рост зерен должен продолжаться до тех пор, пока образец не станет монокристаллом, но на практике этого не происходит.

Скорость миграции границ зерен:

$$V = \mu(P_{\text{дв}} - P_{\text{торм}}), \quad (73)$$

где  $\mu$  — подвижность границы;  $P_{\text{дв}}$  и  $P_{\text{торм}}$  — движущие и тормозящие силы процесса.

Движущие силы процесса:

- $\Delta E$  — градиент объемной энергии активации;
- $\Delta Y$  — модуль отклонения углов в тройных стыках зерен от  $120^\circ\text{C}$ ;
- $\Delta D$  — градиент размера соседних зерен:

$$P = 3\gamma_{\text{гп}} \Delta D / D_1 \cdot D_2, \quad (74)$$

где  $D_2 > D_1$ ;

- $\Delta R = R_{\infty} - R_H$  — кривизна границы, определенная отклонением формы границы от прямой линии;
- $\Delta G$  — градиент поверхностной энергии.

Рост зерен ограничивает наличие включений второй фазы. Если движущаяся граница огибает включение, рост зерна становится термодинамически невыгодным, так как необходимо увеличение поверхности границы. В присутствии даже 0,01 % примеси скорость рекристаллизации снижается на несколько порядков. Наличие на границе большого числа включений снижает кривизну зерен таким образом, что она становится недостаточной для обеспечения непрерывного роста зерен после достижения ими некоторого предельного размера. Приблизительно этот предельный размер  $R_{\text{max}}$  выражается отношением

$$R_{\max} \approx d / f, \quad (75)$$

где  $d$  — размер включения (второй фазы);  $f$  — объемная доля включений.

Поры задерживают рост зерен в начале спекания, когда пор много, затем при уменьшении пористости до некоторого значения (обычно при  $f = 10 \div 15 \%$ ) начинается бурный рост зерен. Размер пор обычно достигает 0,1 среднего диаметра кристалла, поэтому при объемной доле пор, равной или меньше  $f = d/R = 0,1$ , начинается рост кристаллов. В процессе спекания оксидной керамики рост кристаллов начинается обычно при достижении заготовкой пористости 5–10 %.

Другой фактор, ограничивающий рост зерен, — присутствие жидкой фазы, то есть наличие в системе двух поверхностей раздела фаз: твердое тело — жидкость. Особенностью собирательной рекристаллизации является отсутствие зерен, обладающих предпочтительными условиями роста перед другими. В процессе собирательной рекристаллизации происходит статически однородное укрупнение зерна. На заключительной стадии спекания наблюдаются одновременное удаление закрытых пор и рост кристаллов, что обусловлено высоким значением энергии границ зерен.

#### Кинетика спекания

Под кинетикой спекания обычно понимают зависимость усадки от времени в изотермических условиях. Усадку измеряют за период наибольшего интервала спекания. На разных стадиях спекания действуют различные механизмы переноса вещества. Предложено много уравнений кинетики изотермического спекания, наибольшее распространение получила формула [10]:

$$\frac{\Delta l}{l} = k\tau^n, \quad (76)$$



где  $k$  — константа скорости спекания;  $n$  — показатель, определяющий ведущий механизм спекания. При  $n = 0,5$  спекание определяется диффузией; при  $n = 3$  соответствует граничной диффузии.

Кинетику растворения закрытых пор при спекании описывают зависимостью

$$\Delta V \sim \tau^{1/3}. \quad (77)$$

Зависимость усадки с участием жидкой фазы от времени изменяется от  $\Delta l/l \sim \tau$  — в начале спекания до  $\Delta l/l \sim \tau^{1/3}$  — в конце спекания.

Кажущуюся энергию активации изотермического спекания  $E_{\text{сп}}$  определяют по уравнению Аррениуса:

$$v = A \exp(-E_{\text{сп}}/RT), \quad (78)$$

где  $v$  — скорость спекания.

Для вычисления  $E_{\text{сп}}$  определяют скорость спекания как минимум при двух температурах. По полученным данным строят график в координатах  $\lg v$  ( $1/T$ ). В соответствии с логарифмическим видом уравнения Аррениуса получается прямая линия. Угол наклона прямой определяют из графика. Тангенс угла наклона:

$$\operatorname{tg} \alpha = E_{\text{сп}}/R, \quad (79)$$

$$E_{\text{сп}} = R \operatorname{tg} \alpha. \quad (80)$$

Вычисления  $E_{\text{сп}}$  производят по формуле

$$E_{\text{сп}} \approx 2,3R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{v_2}{v_1}, \quad (81)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — скорость спекания при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Значения кажущейся энергии активации спекания высокотемпературных оксидов во многих случаях хорошо совпадают со значениями энергии активации самодиффузии соответствующих материалов.

## Методы интенсификации процессов спекания

Технологические факторы, влияющие на спекание, можно подразделить на механические, теплотехнические и химические [4].

*Механическое активирование* происходит при измельчении материала за счет увеличения свободной энергии и кривизны частиц, уменьшения диффузионного пути. Перечисленные факторы благоприятно влияют на спекание. Установлено, что порошки после длительного сухого помола (как кристаллические и аморфные) более активны к спеканию и более реакционноспособны, чем порошки мокрого помола, при равной их дисперсности. К механическим параметрам технологии, ускоряющим спекание, относится уплотнение материала перед спеканием.

*Тепловое активирование спекания.* Скорость спекания и достижение спеченного состояния материала прежде всего зависят от заданной максимальной температуры спекания и скорости подъема температуры. Максимальная температура спекания определяется свойствами материала и требованиями к пористости изделия, а скорость подъема температуры в основном лимитируется необходимостью равномерного прогревания обжигаемого материала и исключения дефектов у готового материала. Скорость нагревания и характер газовой среды (режим обжига) устанавливают опытом с учетом физико-химических процессов, происходящих в спекаемом материале. Скорость охлаждения оказывает значительное влияние на свойства изделий.

*Химическое активирование спекания.* Этот вид активирования заключается во введении добавок, образующих и не образующих расплав. Критерии выбора добавок, образующих жидкую фазу, следующие:

- жидкая фаза должна иметь невысокую вязкость и хорошо смачивать частицы твердой фазы;

- количество добавки должно быть таким, чтобы общее содержание жидкой фазы при температуре применения изделия было не более 10 %.

Такие добавки ускоряют процессы при спекании в результате интенсификации массопереноса в присутствии жидкой фазы.

Добавки, не образующие с основным материалом эвтектики, подразделяют на три группы:

- 1) активирующие спекание и ускоряющие процесс рекристаллизации ( $\text{TiO}_2$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{MgO}$  и др.);
- 2) активирующие спекание, но замедляющие процесс рекристаллизации ( $\text{MgO}$  или  $\text{BeO}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- 3) замедляющие и процесс спекания, и рост зерен ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CoO}$  или  $\text{CdO}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Добавки, образующие твердые растворы, ускоряют спекание, а добавки, образующие химические соединения, тормозят. Добавки первой группы образуют со спекаемой фазой твердые растворы, причем создаются точечные и электронные дефекты различного типа, ускоряющие процесс диффузии самого медленного иона. Характерным для гетеровалентных добавок является то, что они интенсивно влияют на спекание при малых концентрациях (0,1–0,5 мол. %). Это обусловлено образованием в кристаллической решетке дефектов, ускоряющих процессы диффузии. Получаемая керамика характеризуется мелкокристаллическим строением. При изовалентном замещении эффективными являются добавки в количестве 20–30 мол. %. Вероятно, в таком случае возникающие напряжения в кристаллической решетке становятся достаточными, чтобы увеличить подвижность атомов. В этих случаях микроструктура получается крупнокристаллической.

В качестве гетеровалентных добавок следует применять оксиды элементов, расположенных в соседних подгруппах, или оксиды РЗЭ. В качестве изовалентных добавок используют оксиды элементов, расположенных в одной подгруппе, а для катионов, имеющих заряд  $3+$ , — также и оксиды РЗЭ. Значительный эффект во всех случаях наблюдается при использовании оксидов,

катионы которых имеют большие различия в ионных радиусах, что обеспечивает возникновение в решетке основного оксида значительных напряжений, которые облегчают процессы диффузии. Дополнительным критерием вероятности образования твердых растворов замещения служит правило А. Е. Ферсмана, согласно которому замещение катионов идет по диагональным рядам Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Эффективность действия добавок зависит от их концентрации. Оптимальная концентрация добавок находится в пределах растворимости и не превышает концентрации, при которой начинают появляться другие кристаллические фазы. Количество добавки влияет на рекристаллизацию. Установлено, что добавки, обладающие значительной растворимостью, усиливают рекристаллизацию оксидов при спекании; добавки, которые растворяются в количестве  $< 1\%$ , либо слабо влияют на рекристаллизацию, либо препятствуют ее прохождению. Механизм действия микродобавок состоит в одновременном взаимодействии добавок с основным веществом на поверхности контакта и диффузией катионной добавки внутрь зерен и микрокристаллов. Последний процесс приводит к ослаблению связи между микрокристаллами и блоками мозаики, что создает благоприятные условия для зернограничного проскальзывания под действием капиллярных сил. Наконец, добавки, концентрируясь на границах зерен, могут выступать в качестве своеобразной смазки, облегчающей скольжение макрочастиц.

### Реакционное спекание

Керамику на основе нитрида кремния, карбида кремния и других соединений уплотнить обычными методами спекания не удастся, так как прочные ковалентные связи в них обуславливают низкие коэффициенты самодиффузии даже при очень высоких температурах и, как следствие этого, малые процессы массопередачи.

Для уплотнения и упрочнения изделий из нитридов и карбидов используют метод реакционного (химического) спекания (РС). По определению И. Я. Гузмана, реакционное спекание — это процесс снижения пористости керамической заготовки за счет заполнения пор конденсированными продуктами химических реакций, которые протекают при участии поступающих извне компонентов, преимущественно в газообразном состоянии. При этом обязательным условием является увеличение молярного объема новообразований по сравнению с молярным объемом реагирующих исходных конденсированных фаз заготовки, то есть положительный объемный эффект реакции.

Увеличение прочности обусловлено уменьшением пористости и связующей ролью новообразований при отсутствии заметных изменений общего объема изделия.

При РС изделие претерпевает изменения энергетического состояния, фазового состава, массы, пористости, размера пор, истинной и средней плотности, а также механических, термических, теплофизических и других свойств.

При рассмотрении процессов, протекающих при РС, необходимо учитывать три аспекта: термодинамический — возможность и направление взаимодействия реагентов; порометрический — закономерности изменения поровой структуры, происходящие при химических реакциях, связанные с изменением объема реагирующих и образующихся твердых фаз; кинетический — скорость реакции, включая диффузию реагентов через слой образовавшихся продуктов реакции. Для РС лимитирующей стадией является не столько диффузия через слой новообразований, сколько транспорт газообразных или жидких продуктов внутрь спекаемого тела.

Величина объемного эффекта реакции может быть использована для расчета пористости на любой стадии процесса:

$$P_o = P_i - \delta \frac{\Delta m_n}{\Delta m_r} \left( 1 - \frac{P_i}{100} \right), \quad (82)$$

где  $P_o$  и  $P_{и}$  — общая пористость обожженной и исходной заготовок;  $\Delta m_{п}$  и  $\Delta m_{т}$  — практически наблюдаемое и теоретически возможное изменение массы;  $\delta$  — объемный эффект реакции.

Следует отметить, что обычно относительная плотность изделий, полученных РС, не превышает 0,85–0,9.

### 3.7.4. Факторы, определяющие выбор режима обжига

Обжиг керамических изделий представляет собой цикл, состоящий из периодов нагревания, выдержки в области максимальных температур и охлаждения. Обжиг проводится с целью завершения химических реакций и фазовых превращений, уплотнения керамики, достижения заданных свойств изделия и необходимой микроструктуры. С технико-экономической точки зрения наиболее рационален непродолжительный обжиг при высоких температурах. Материалы с широким интервалом спекшегося состояния позволяют в значительной степени варьировать температуру и время выдержки, так как изменение параметров обжига в данном случае влияет преимущественно на кинетику спекания и рекристаллизацию. Пример такого материала — высокоогнеупорная оксидная керамика. Существенные изменения температуры допустимы и при жидкофазном спекании при условии, что содержание расплава и его вязкость в незначительной степени зависят от изменения температуры, например при обжиге изделий из огнеупорных глин. Однако для стеатитовой, форстеритовой, кордиеритовой керамики интервал допустимых температур обжига не должен превышать 20–40 °С. Для этого вида керамики предпочитают увеличивать продолжительность выдержки. Время выдержки выбирается в зависимости от формы и размеров изделий, поскольку продолжительность выравнивания температуры в объеме изделия прямопропорциональна квадрату его толщины.

Период нагревания — стадия обжига, на которой необходимо, с одной стороны, быстро достичь максимальной темпе-

ратуры, с другой — избежать разрушений или повреждений, обусловленных объемными изменениями изделия или процессами массообмена. При высокой скорости нагревания происходит повышение давления пара в порах изделия, что может вызвать мгновенное его разрушение. До 200–300 °С скорость нагрева должна строго лимитироваться для крупногабаритных изделий. Выделение химически связанной воды идет без объемных изменений в широком диапазоне температур, однако этот процесс должен завершиться до начала интенсивного спекания.

Механические напряжения, возникающие в нагреваемом изделии вследствие его неравномерного термического расширения при повышении температуры, являются наиболее опасными. Перепад температур обуславливает сжатое состояние наружных и растянутое состояние внутренних слоев изделия.

На выбор режима обжига оказывают влияние механические напряжения, возникающие из-за неравномерной усадки при спекании. Перед началом усадки необходимо снижать скорость нагревания для выравнивания температуры по объему изделий. Чтобы избежать образования дефектов или трещин, подготовки при обжиге устанавливают на подставки из той же массы (бомзы).

На допустимую скорость нагревания влияют фазовые превращения, которые должны завершиться в определенном температурном интервале. Наибольшая опасность образования трещин при охлаждении наблюдается при переходе изделия в хрупкое состояние. В этот период необходимо замедлять снижение температуры. Если в изделии образуется несколько фаз с разным температурным коэффициентом расширения, то при охлаждении могут возникать напряжения на границах этих фаз, что приводит к растрескиванию изделия и снижению его механической прочности. Такие материалы необходимо охлаждать при медленном снижении температуры.

---

## 4. Керамические глазури

### 4.1. Классификация глазурей

---

**Г**лазури для керамических изделий — тонкий, толщиной 0,1–0,2 мм, слой силикатного стекла. Глазурь придает влагонепроницаемость изделию, предохраняет череп от загрязнений, улучшает внешний вид изделия, повышает прочность, сохраняет подглазурную отделку красками и усиливает их яркость.

Глазури закрепляют на поверхности изделий с помощью обжига. При обжиге структура глазурей непрерывно изменяется. Исходные составляющие глазурей разлагаются и плавятся, образующиеся при этом пузыри выходят на поверхность, и происходит взаимодействие глазурей с подглазурным слоем. Поверхность раздела между глазурью и глазуруемым материалом имеет шероховатую фактуру, так как отдельные участки на поверхности материала имеют различную растворимость в глазури. В подглазурном слое фарфоровых изделий при высоких температурах образуются кристаллы муллита. Стекловидная фаза в прозрачных блестящих глазурях не содержит никаких включений или пор, и такие глазури имеют совершенно гладкую, идеальную поверхность. Классификация глазурей приведена на рис. 17. Сырьевые материалы для производства глазурей приведены ниже. Пример расчета состава глазури приведен в [7]. Неглазурованное изделие называют бисквитом.



Необходимость нанесения глазури обусловлена такими потребностями, как:

- декорирование изделий;
- придание изделиям определенных санитарно-гигиенических свойств;
- повышение механической прочности изделий;
- достижение специальных целей;
- маркировка изделий.

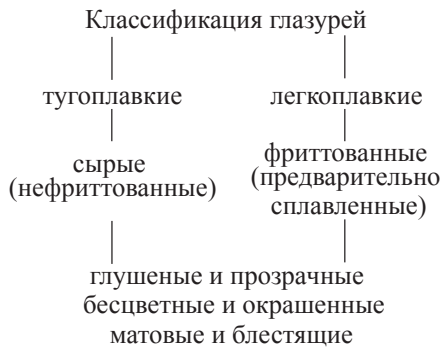


Рис. 17. Классификация глазурей

Тугоплавкие глазури с температурой разлива выше  $1300^{\circ}\text{C}$ , как правило, наносят на изделия из фарфора. Состав их практически не отличается от состава самого фарфора. В состав тугоплавких глазурей входят 6 оксидов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , в качестве сырьевых компонентов применяют полевой шпат, кварцевый песок, доломит, глина, каолин, бой фарфоровых изделий. Содержание оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не должно превышать  $0,28\%$  и  $\text{TiO}_2$  —  $0,12\%$ . В классические легкоплавкие глазури добавляют, кроме перечисленных, еще и оксиды  $\text{PbO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Свинцовые глазури особенно токсичны.

Для приготовления тугоплавких сырых глазурей исходные сырьевые компоненты дозируют по массе, производят мокрый

тонкий помол (около 20 ч), ситовую и магнитную очистку. У полученного глазурного шликера определяют тонкость помола на сите 006, влажность, плотность, показатель упругости.

#### Сырьевые компоненты для введения оксидов с состав глазурей

Оксид	Сырьевые компоненты
SiO <sub>2</sub>	Кварцевый песок, полевоы шпат, пегматит, глина, каолин, пиррофиллит, серицит, перлит, фарфоровый бой
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Полевоы шпат, пегматит, глина, каолин, пиррофиллит, серицит, перлит, фарфоровый бой, технический глинозем (вводится редко, т. к. плохо растворяется в расплаве)
MgO	Магнезит, тальк, доломит
CaO	Мел, известняк, доломит, борат кальция, волластонит
K <sub>2</sub> O	Полевоы шпат, пегматит, поташ
Na <sub>2</sub> O	Полевоы шпат, пегматит, сода, тетраборат натрия — Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O, нефелин, кремнефтористый натрий — Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , криолит — Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тетраборат натрия Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O, борная кислота, борат кальция
BaO	Карбонат бария
SrO	Карбонат стронция
Li <sub>2</sub> O	Сподумен, лепидолит, карбонат лития
ZrO <sub>2</sub>	Технический циркониевый концентрат
MnO, MnO <sub>2</sub>	Марганцевая руда
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Хромовая руда, оксид хрома (химический реактив)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Хромовая руда, оксид железа (химический реактив)
ZnO	Оксид цинка (чистый химический реактив)
TiO <sub>2</sub>	Диоксид титана (чистый химический реактив)

Для фаянсовых изделий и различных видов керамических плиток применяют фриттованные (предварительно сплавленные) глазури. Необходимость получения фриттованных глазурей обусловлена несколькими факторами:

- переводом растворимых в воде сырьевых компонентов в нерастворимые силикаты или бораты,

- усилением процесса глушения глазурей,
- переводом токсичных компонентов в нетоксичные.

При расчете шихтового состава фриттованной глазури следует иметь ввиду потери компонентов при улетучивании (в % к заданному содержанию компонента):  $\text{B}_2\text{O}_3$  — от 11 % (при содержании в глазури до 7 %) и до 15 % при более высоком содержании;  $\text{ZnO}$  — 4 %;  $\text{K}_2\text{O}$  — 5 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 3 % (для соды), 5 % (для сульфата натрия), 30 % (для кремнефтористого натрия и криолита).

Процесс сплавления шихты в специальной печи до стекловидного состояния производят при температурах не ниже 1250 °С с последующим быстрым охлаждением расплава сливом на воду (для облегчения помола) — фриттованием. Технология приготовления легкоплавких глазурей включает следующие переделы: сырьевые компоненты → весовое дозирование → смешивание → подача шихты во фриттоварочную печь → варка фритты → гранулирование фритты на воду → составление глазури (мельничные добавки: глина, каолин) → мокрый тонкий помол → слив глазурного шликера (ситовая, магнитная сепарация). Температура разлива легкоплавких глазурей составляет 800–1200 °С.

Глушенные глазури обеспечивают эффект отсутствия прямой видимости. Их использование расширяет сырьевую базу керамического производства. В качестве глушителей используются вещества с показателем преломления, сильно отличающимся от показателя преломления силикатного стекла глазури. Глушение обусловлено распределением твердых частиц глушителя в стекле. Степень глушения зависит от размера таких частиц. Чем меньше частицы глушителя, тем равномернее они распределены в стекле, тем полнее глушение. Падающий на глазурованную поверхность свет рассеивается и отражается от этой поверхности. Наибольшее отражение света достигается при размере частиц глушителя 0,2–0,3 мкм (получается при

фриттовании). Показатели преломления глушителей для глазури таковы:

$\text{SiO}_2$  — 1,85;  $\text{SnO}_2$  — 2,99–2,09;  $\text{ZrO}_2$  — 2,13–2,20;  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  — 2,18–2,60;  $\text{TiO}_2$  — 2,50–2,90;  $\text{ZnO}$  — 2,00–2,02. Механизм глушения разнообразен. Глушение может быть достигнуто посредством механического распределения в стеклофазе глазури тонкодисперсного глушителя еще во время составления и размола шихты для фриттования; перекристаллизацией из расплава, например, циркона в виде мелких кристаллов после растворения исходного циркона; в результате протекания реакции с образованием в расплаве кристаллической фазы.

Для окрашивания глазури нужно ввести хромофор концентрации от 0,5 до 3 %. Важен вид красителя и его валентно-координационное состояние. При обжиге окрашенной глазури следует поддерживать окислительную или нейтральную среду, т. к. в восстановительной среде красители могут частично восстанавливаться до металлического состояния.

#### Оксиды пигменты

Оксид	Цвет
$\text{CoO}$	синий
$\text{CuO}$	зеленый
$\text{MnO}$	коричневый
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	желто-коричневый
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	коричневый

Например, для получения авантюриновой глазури коричневого цвета с желтоватыми блестками необходимо ввести 10–30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При охлаждении оксид выкристаллизовывается в виде золотистых блесток.

«Задымленные» глазури выглядят как металлическое покрытие: в состав входит  $\text{CuO}$  и оксиды других переходных 3d-элементов. При обжиге создают восстановительную среду, для этого в печь бросают кусочки канифоли.

## 4.2. Основные свойства глазурей

Свойства глазурей главным образом определяет их химический состав. К основным свойствам относятся:

- 1) химическая стойкость;
- 2) термическая стойкость.

Химическая стойкость глазурей повышается за счет содержания в ней оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др. Наименьшей химической стойкостью обладают свинцовые глазури [7].

Термическая стойкость глазурей значительно зависит от термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) глазури. Для оценки термостойкости стекла и глазури определяется по критерию Винкельмана-Шотта:

$$k = \frac{\sigma_{\text{раст}}}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{c\rho}}, \quad (83)$$

где  $k$  — критерий, показывающий предельный интервал температур;  $\sigma_{\text{раст}}$  — предел прочности при растяжении;  $\alpha$  — ТКЛР;  $\lambda$  — теплопроводность;  $c$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $E$  — модуль упругости.

Таким образом,

$$k \sim 1/\alpha. \quad (84)$$

ТКЛР показывает изменение линейных размеров образца глазури при нагревании его на  $1^\circ\text{C}$ , рассматривается в температурном интервале  $20\text{--}400^\circ\text{C}$ :

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{l_0(t - t_0)}, \quad (85)$$

коэффициент объемного расширения

$$\beta = \frac{V_t - V_0}{V_0(t - t_0)} \approx 3\alpha. \quad (86)$$

ТКЛР глазури рассчитывают по правилу аддитивности Аппена. Свойства глазури находятся в аддитивной зависимости от молярного содержания в ней определенных оксидов:

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{\sum m_i \bar{\alpha}_i}{\sum m_i}, \quad (88)$$

где  $m_i$  — молярная доля оксида в составе глазури;  $\bar{\alpha}_i$  — расчетный фактор ТКЛР, числовая характеристика (из справочника), парциальная доля.

Свойства глазури и керамики должны согласовываться между собой по величине ТКЛР. Если ТКЛР глазури больше ТКЛР керамики, то при охлаждении в керамике возникают напряжения сжатия, а в глазури напряжения растяжения. В этом случае на глазурном покрытии появляется цек. Реже ТКЛР керамики — больше ТКЛР глазури, при этом в глазури появляется напряжение сжатия при охлаждении и происходит ее отскакивание от поверхности керамики.

### **4.3. Методы нанесения глазурей на поверхность керамики**

---

Плотность глазурных суспензий для обожженного фарфора (при 900–1000 °С) при водопоглощении черепа 16–19 % составляет 1,35–1,42 г/см<sup>3</sup>, для глазурования по сырому черепу — 1,38–1,45. Суспензия хранится в закрытых емкостях из нержавеющей стали с сеткой для вылавливания случайных загрязнений и пропеллерным смесителем для предотвращения тиксотропного загустевания глазури. Постепенное загустевание глазури требует периодической корректировки.

Техника глазурования фарфоровых изделий:

- 1) обдувка изделия сжатым воздухом после утильного обжига;
- 2) глазурование с помощью приспособлений («беличье колесо» и «шагай нога» и др.);

- 3) зачистка ножек и краев глазурованных изделий;
- 4) спаривание (склейка) изделий, обжигаемых попарно;
- 5) ставка заглазурованных изделий на окончательный обжиг. После утильного обжига обработка изделий (полуфабриката) — растворами солей.

Способы нанесения глазурей: окунание, полив и пульверизация. Способ напыления состоит в направленной пульверизации глазурной суспензии относительно поворачиваемого изделия. Внутренние полости при этом методе труднодоступны. Движение изделий может осуществляться в двух направлениях: по прямой (прямоугольная конструкция) и по кругу (карусельная конструкция).

#### **4.4. Влияние состава глазури на ее свойства**

Как известно, чистое кремнеземистое стекло (плавленый кварц) совершенно прозрачно, вполне устойчиво к действию воды и кислот (кроме плавиковой). Введение в такое стекло (глазурь) катионов вызывает частичное размыкание связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и образование связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ , вследствие чего стекло приобретает более разрыхленное строение, что приводит к увеличению ТКЛР, ослаблению химической стойкости и в ряде случаев понижению механической прочности. Так как кремнезем выступает количественно определяющим оксидом в глазурях, то происхождение кремнезема оказывает влияние на свойства глазури и на интервал ее разлива.

Оксид	Влияние на свойства глазури
$\text{SiO}_2$	Основной компонент глазури. Увеличивает тугоплавкость, вязкость, термостойкость, химическую стойкость, ограниченно повышает механическую прочность, при значительных количествах расстекловывает глазурь (кристобалит при $1000^\circ\text{C}$ )

Оксид	Влияние на свойства глазури
ZrO <sub>2</sub>	Повышает устойчивость глазури к цеку и изменяет ее вязкость; в растворенном состоянии повышает показатель преломления глазури, в больших количествах действует как глушитель, в фарфоровых глазуриях — содействует повышению белизны
TiO <sub>2</sub>	Регулирует вязкость, в растворенном состоянии (до 2 %) повышает устойчивость глазури к цеку; глушитель и в определенных условиях — кристаллообразователь
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Необходимый компонент глазури, задерживает расстекловывание, повышает тугоплавкость и вязкость, усиливает упругость, снижает склонность к цеку, ухудшает разлив глазури
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Активный стеклообразующий оксид, повышает твердость и упругость глазури, понижает показатель преломления, сильно понижает температуру разлива глазури и кислотостойкость
MgO	Содействует повышению прочности глазури при ударе и изломе, в малых количествах задерживает кристаллизацию
CaO	Повышает прочность и упругость (лучше, чем ZnO), усиливает склонность глазури к кристаллизации; поэтому предпочтителен доломитизированный известняк
SrO	Придает блеск и хороший разлив, повышает прочность.
BaO	Усиливает блеск и прочность, повышает упругость и химическую стойкость, особенно к органическим кислотам
ZnO	Уменьшает склонность к цеку, повышает блеск и упругость, ухудшает химическую стойкость, увеличивает интервал разлива глазури, содействует яркости подглазурных красок в определенных количествах и условиях играет роль кристаллообразователя
Li <sub>2</sub> O	Сильный плавень, снижает ТКЛР, содействует разливу и блеску глазури, повышает термостойкость; рекомендуется как компонент фритты бессвинцовых глазурей для столовой посуды
Na <sub>2</sub> O	Сильный плавень, существенно повышает ТКЛР, снижает твердость, термостойкость, упругость, прочность; в расплаве понижает вязкость
K <sub>2</sub> O	Действует подобно оксиду натрия на свойства глазури, но несколько слабее, существенно повышает вязкость глазурного расплава
F	В малых количествах (0,5–1 %) ускоряет варку стекла и плавление глазури, резко снижает вязкость расплава, но при количествах, более 1,5 %, содействует кристаллизации, увеличивает ТКЛР



---

## 5. Технология хозяйственного фарфора

**Х**озяйственный фарфор относится к легкой промышленности России. Фарфор — это изготовленный минеральный материал из высокосортной глины и каолина с добавлением полевого шпата, кварца и других материалов. Отличается тугоплавкостью, водонепроницаемостью, кислотостойкостью, высокими диэлектрическими и декоративными свойствами (белизна и просвечиваемость).

В технологии фарфора на сегодняшний день необходимо обратить внимание на следующее:

1. Создание энергосберегающих технологий, т. е. снижение температуры обжига за счет использования минерализаторов и скоростных режимов обжига.

2. Повышение качества фарфора: белизны, светоотражающего спектра, снижение деформации фарфоровых изделий (применение минерализаторов, ускоряющих процесс фарфорообразования).

3. Использование новых видов сырья, по возможности местного.

Примерные расходы для производства 1 т фарфоровых изделий составляют: 1,83–1,97 т — исходных материалов, 0,197 т — формовочного гипса, 1,35 кг — керамической краски.

Основные заводы изготовители:

- Императорский фарфоровый завод, ЛФЗ. Основан в 1744 г. (Санкт-Петербург)
- Дулевский фарфоровый завод. Основан в 1823 г. (ст. Орехово-Зуево, Московская обл.).

- Фабрика «Мануфактуры Гарднеръ в Вербилках». Основана в 1766 г. (по некоторым данным — 1754 г.) (Талдомский район Московской обл. п. Вербилки).
- Гжельский фарфоровый завод — первое упоминание о гжельском фарфоре — 1328 г. (Московская обл., Раменский р-н, с. Ново-Харитоново).

### 5.1. Виды хозяйственного фарфора

Существует много разновидностей фарфора [6, 15, 16]. Отличаются они между собой по содержанию основных оксидов (табл. 1), т. е. по содержанию пластичных компонентов, отошающих и плавней (табл. 2, 3).

Таблица 1

Химический состав керамики различных видов

Вид фарфора	Содержание оксидов, мас. %								Потери при прокаливании
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Низкотемпературный	57,0–63,0	26,0–29,0	5,0–5,5		1,0–3,0	*	0,4–0,8	*	6,8–7,1
Полуфарфоровые изделия	65,68–70,53	22,25–26,59	2,25–3,4		0,9–1,6	0,09–0,4	0,3–0,5	*	6,8–7,0
Твердый	68,98–70,97	25,94–26,01	2,09–2,18	1,34–1,39	0,83–0,89	0,2–0,24	0,31–0,32	*	7,0–7,5
Мягкий	68,8–72	20–22,7	7,3–8,4	*	*				—

\* Данные не приведены.

Таблица 2

**Шихтовые составы различных видов фарфора**

Вид керамики	Содержание, %		
	Глинистые и каолин	Плавни	Кварцевый песок
Полуфарфор	56	9–30,5	22,5–28
Зарубежный полуфарфор	56	До 36	До 28
Твердый фарфор	50	25 (полевые шпаты)	25
Мягкий фарфор, в т. ч.			
костяной фарфор	20–45	8–22 (полевой шпат), 20–60 (костяная зола)	9–20
бисквитный фарфор	33–36	До 24 % (фритт или корнвалийский камень)	40–45

Таблица 3

**Составы масс для фарфора**

Наименование фарфора	Содержание пластичных компонентов	Кварц	Полевой шпат	Температура обжига, °С	
				утильного	политого
Хозяйственный фарфор, Россия	34–65	12–40	16–30	900	1350–1430
Хозяйственный фарфор, Мейсенск. Германия	67	13	20	1000	1350–1380
Санитарно-строительная керамика	45–50	20–27	9–20	—	1200
Электро-технический полевोшпатовый фарфор	40–41	25–27	33–36	—	1250–1300
Хозяйственная посуда	25–50	10–45	30–55	900–1000	1200–1250
НТФ* (г. Богданович)	41–45	18–30	45–52	—	1160–1180
Костяной фарфор	32	15	8 + 45 (костяная мука)	1280	1180

\*НТФ — толстостенная посуда для столовых.

Составы зарубежного полуфарфора отличаются от отечественных большим содержанием полевого шпата (до 36 %), что само собой предполагает повышенное содержание щелочных оксидов  $K_2O$  и  $Na_2O$  в отличие от составов полуфарфоровых масс.

По составу масс изделия мягкого фарфора можно разделить на три основных вида: костяной, зегеровский, фриттовый. Мягкие фарфоры называют также художественными.

Хозяйственный фарфор — разновидность твердого фарфора. Составы и фарфорофаянсовых масс, и глазурей выражают в виде формулы Зегера. Формула Зегера для твердого фарфора имеет вид

$$1(R_2O + RO) \cdot 5R_2O_3(17,5-20)RO_2 \quad (89)$$

Для мягкого фарфора:

$$1(R_2O + RO) \cdot 2,5R_2O_3(13,5-15)RO_2 \quad (90)$$

При обжиге мягкого фарфора образуется большое количество расплава, что вызывает опасность деформации и требует меньшей температуры обжига, чем у твердого фарфора, и более мягкого режима нагревания и охлаждения изделий. Технические характеристики мягкого фарфора ниже, чем у твердого.

Родина костяного фарфора ( $Ca_3(PO_4)_2-Al_2O_3-SiO_2$ ) — Англия. В качестве плавня используется костяная зола. Костяную муку получают дроблением костей животных, обожженных при 1000 °С, или вводят неорганические соединения фосфора ( $CaHPO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ , апатит —  $Ca_5(PO_4)_3F$ ), вносящие  $P_2O_5$ . Технология костяного фарфора довольно сложная. Апатит — плавление, способствующий повышению прочности черепа костяного фарфора. Первый обжиг костяного фарфора (сопровождается большой деформацией) проводят в глиноземистой засыпке. В СССР сотрудниками ЛФЗ были разработаны составы и внедрены в производство изделия из костяного фарфора.

ра. Костную золу по этой технологии размалывают в шаровой мельнице мокрым способом, выстаивают 20 суток, очищают с помощью электромагнита и высушивают. Состав шихты: каолин — 20 %, огнеупорная глина — 10, полевой шпат — 20, костяная мука — 50. По сравнению с полевошпатовым фарфором костяной фарфор обладает низкой термостойкостью и механической прочностью, но имеет высокие декоративные свойства: теплый цвет черепа, прозрачность и блеск.

Другая разновидность мягкого фарфора — «Париан» — масса, которая используется для изготовления скульптуры. Неглазурованная поверхность париана напоминает мрамор благодаря мягкому матовому блеску. Для ее изготовления в массу на основе каолина вводят до 30–35 % полевого шпата. Обжиг проводят до полного спекания и офлюсовывания черепка.

Фриттовый фарфор производят во Франции. Отличается высокой просвечиваемостью, блеском. Технология весьма сложная, так как масса малопластична и имеет очень узкий интервал спекания. Состав фриттового фарфора (мас. %): каолин 30–50, кварц 25–35, фритта 25–35. Во фритту фарфора «каррара» (Каррара — город в центральной Италии) вводят кварц, полевой шпат,  $\text{BaCO}_3$  и др. компоненты (карбонаты калия, натрия).

Существуют и другие виды фарфора, которые имеют техническое назначение: циркониевый, литиевый, бериллиевый, глиноземистый, анортитовый.

## **5.2. Сырьевые материалы для производства хозяйственного фарфора**

---

В качестве пластичных компонентов в производстве фарфора применяют глины, каолины, бентониты. Обычно используются глины высококачественные месторождений Украины

(Веселовская, Дружковская) и глина Трошковского месторождения (Иркутская обл.).

Каолины обеспечивают процесс муллитизации, пластичность, белый цвет. Для Урала могут быть использованы каолины месторождения Журавлиный Лог (г. Пласт). Глины в производстве фарфора применяют высокопластичные, высокодисперсные, беложгущиеся с минимальным содержанием окрашивающих оксидов (сумма красящих оксидов должна быть не более 1 %), спекающиеся, с минимальным содержанием водорастворимых солей.

Высококачественные каолины, применяемые в производстве фарфора в соответствии с ГОСТ 21286—82, должны соответствовать следующим требованиям: содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 0,6 %,  $\text{TiO}_2$  — не более 0,4 %.

В качестве отошающих компонентов чаще всего применяют кварцевый песок месторождений гора Хрустальная, Ташлинское. Пески должны характеризоваться низким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,2—0,3 % и высоким  $\text{SiO}_2$ —99 и более.

Роль плавней играют классические материалы — полевые шпаты и пегматиты. Но в настоящее время применяют аляскиты, реолиты, липариты — аналоги гранитов. Может применяться фарфоровый камень — дацитовый порфир. Полевой шпат должен содержать  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 0,3 %. Калиевый модуль не меньше 2 (лучше 3, 4).

Для всех сырьевых компонентов выполняют определение огневой пробы.

Различные минералы и добавки: оксид цинка (цинковое белило), оксид бария  $\text{BaO}$ , стронция  $\text{SrO}$ , глинозем, магнезит, доломит, диопсид  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$ . Все эти добавки после обжига имеют белый цвет, а также снижают температуру обжига, кроме глинозема.

При расчете состава сырьевой смеси для производства фарфора необходимо знать:

1. Химический состав исходных сырьевых компонентов;
2. Минеральный состав сырьевых компонентов;

3. Адсорбционную способность глин;
4. Технологию производства изделий.

Далее приведен химический состав фарфора. Температура обжига такого фарфора составляет 1350–1380 °С. Для фарфоровых масс должны выполняться следующие условия по химическому составу [13]:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70,25/23,33 = 3,01$  (должно быть около 3);  $\text{R}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O} + \text{RO} = 2-2,5$  — это соотношение характеризует устойчивость фарфоровых масс к деформации в обжиге. Чем выше это соотношение, тем выше деформационная устойчивость фарфора. Определение деформации фарфора при обжиге выполняют с помощью фарфоровой пластинки, закрепленной в шамотной стойке.

#### Химический состав хозяйственного фарфора

Содержание оксидов, мас. %							
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
70,25	23,33	0,48	0,36	0,69	1,53	1,70	1,66

Основной задачей технолога является пересчет соотношения материалов в массе. Например, состав фарфоровой массы, %:

1. Гусевский камень — 43.
2. Енский пегматит — 20.
3. Кварцевый песок — 5.
4. Просяновский каолин — 13.
5. Дружковская глина — 19.

Состав массы всегда указывают на сухое вещество (без учета влажности). В шаровую мельницу загружают влажное сырье, поэтому необходим пересчет на сухое вещество:

$$M = \frac{m \cdot 100\%}{(100 - W)}, \quad (91)$$

где  $M$  — фактическая масса, загружаемого в шаровую мельницу материала;  $m$  — масса сухого материала;  $W$  — влажность материала.

Необходимо учитывать содержание свободного  $\text{SiO}_2$  в массе. При этом надо учесть, что пегматит представляет собой смесь полевого шпата и кварца. Например, пусть в составе массы содержится, мас. %: 37 — пегматита, в нем 73 — полевого шпата и 27 — кварца. В новой партии пегматита содержится 29 мас. % кварца и только 71 — полевого шпата.

В данную фарфоровую массу нужно ввести полевого шпата:

$$37 \cdot 0,73 = 27 \% \text{ и } 37 \cdot 0,27 = 9,99 \approx 10 \text{ массовые части (м. ч.).}$$

Такое количество полевого шпата при использовании нового пегматита потребует пегматита:

$$\frac{27 \cdot 100}{71} = 38 \ \%.$$

Вместе с этим пегматитом будет внесен кварц:

$$38 - 27 = 11 \% \text{ (м. ч.)}$$

При прежнем составе пегматита требовалось 10 м. ч. Новый состав пегматита вносит на 1 массовую часть больше количества кварца. В связи с этим в составе фарфоровой массы следует уменьшить содержание кварцевого песка на 1 %.

Составы унифицированных фарфоровых масс:

1. Температура обжига 138–1400 ( $1410 \pm 15$ ) °С.
2. Рациональный состав (мас. %) [16]:
  - каолинит — 44 (48);
  - полевой шпат — 24–26 (23);
  - кварц — 27–29 (26);
  - глинозем — 2;
  - прочие — 1.

Полевой шпат должен иметь модуль не менее 1,5. Рассчитывают этот модуль в мас. % по формуле



$$\frac{\text{КПШ} + \text{NaПШ}}{\text{CaПШ}} = 4(3,5), \quad (92)$$

где КПШ — содержание калиевого полевого шпата; NaПШ — содержание натриевого полевого шпата; CaПШ — содержание кальциевого полевого шпата.

Содержание каолинита из каолина, в % к общему содержанию каолинита в массе, должно быть не менее 81 (83). Адсорбционная способность всех пластичных компонентов в сумме (глина, каолин, бентонит) должна быть 12–13 мг/г.

Для производства глазури для хозяйственного фарфора допустимо использование боя изделий в составе шихты глазури. Для расчета глазури в производстве хозяйственного фарфора при температуре обжига  $1380 \pm 20$  °C используется соотношение в формуле Зегера:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9; \quad \frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} = 2 - 2,8; \quad \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 2,$$

где  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  — содержание соответствующего оксида.

ТКЛР глазури должен иметь значение  $(4,8 - 5,2)10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Обязательно для глазури определяют вязкость по наклонной плоскости, приблизительно она составляет 18–22 мм. Из глазури изготавливают шарик с введением органической связки, шарик устанавливают на наклонную плоскость и определяют длину пути растекания при температуре политого обжига.

Актуальной задачей современных производств является замена глин украинских месторождений на местное сырье. По опыту Богдановичского фарфорового завода при производстве низкотемпературного фарфора лучшие сорта берлинской глины.

### 5.3. Технология хозяйственного фарфора

---

В России и бывших союзных республиках, странах Западной Европы массу хозяйственного фарфора готовят методом мокрого тонкого помола каменистых материалов. Большая часть глины и каолинов проходит роспуск в воде. Шликер подвергается обязательной магнитной сепарации. Для мокрого тонкого помола используют большегрузные шаровые мельницы (3–10 т).

Большой объем (90 %) изделий хозяйственного фарфора формируют из ПКМ влажностью 21–25 % и только 10 % изделий — методом шликерного литья.

Для получения ПКМ шликер подают на фильтр-прессы. Фильтр-прессы бывают периодического действия (чаще всего) рамные полуавтоматические (производительность 32 кг/ч) и непрерывного действия типа ФПАКМ (выдают неоднородную по влажности массу), производительность которых в 3,5 раза выше, чем у прессов периодического действия. Выгрузка коржей из фильтр-пресса осуществляется на ленточный транспортер. После фильтрпрессования масса отправляется на вакууммалки (в зависимости от технологии). Например: ПКМ → промин → вакуумирование → получение заготовок → формирование изделий → подвялка → выборка из гипсовых форм → оправка изделий → приставка монтируемых деталей → сушка → утильный обжиг (900 °С) → сортировка → зачистка → глазурирование изделий → политой обжиг (1350–1430 °С) → сортировка → шлифовка → полировка → декорирование → закрепление красок (обжиг 760–800 °С) → сортировка готовой продукции.

Формование изделий ведут в гипсовых формах или на гипсовых формах. Чаще для формования используют полуавтоматы. Например, Дулевский фарфоровый завод имеет производительность 600–750 шт/ч при размере изделий 200 мм. Число оборотов шпинделя 350–400 об/мин, больше, чем шаблона (300–400 об/мин). Расформовка пласта керамической массы

достигается за счет разной скорости вращения шпинделя и формирующей головки. Режимы формования изделий подбираются опытным путем. Приставные детали формуют отдельно методом «батареинового литья». Изделия и детали в момент приставки должны иметь примерно одинаковые влажности. Соединяют их при помощи «жигеля», который имеет следующий состав, %:

- 1) производственная глазурь — 70;
- 2) дружковская глина — 30 или другая высокопластичная глина.

Сверх 100 % вводится 10 % карбоксилметилцеллюлоза — (8 %-ной концентрации).

Иногда добавляют глинозем в качестве абразива для втирания.

Сушка изделий хозяйственного фарфора для плоского ассортимента — одностадийная, для полых изделий с приставными деталями — двухстадийная (в двухкорпусном сушиле) (рис. 18). Ограничение интенсивности сушки вносят гипсовые формы в связи с разложением гипсовых форм по реакции



При сушке изделий в или на гипсовых формах нельзя поднимать температуру выше 70 °С.

При двухстадийной сушке: 1-я стадия — на гипсовой форме до критической влажности; 2-я стадия — без гипсовой формы. Изделия после формования имеют влажность 23–27 %, после съема с гипсовой формы (происходит в позиции А при перестановке в позицию Б на конвейер 8) — 16–18 %, а после окончательной сушки 1,5–2 %.

Сушило для двухстадийной сушки (ГИКИ) состоит из 2-х ярусов нижнего и верхнего, разделенных между собой перегородкой. В зоне 1 (внизу) — конвективная сушка за счет подачи теплоносителя со следующими параметрами: температура 65–70 °С, скорость 13–15 м/с, влажность 1 % для плоского ассортимента.

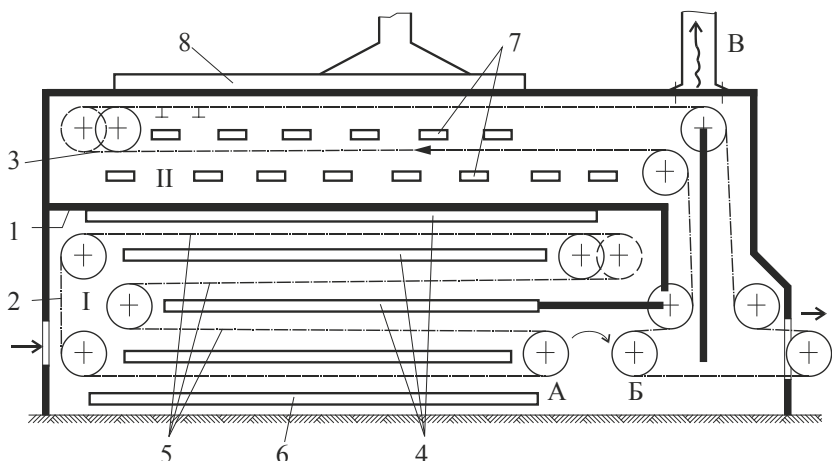


Рис. 18. Двухстадийное сушило ГИКИ:

I и II — первая и вторая зона сушки; 1 — перегородка, 2, 3 — цепные люлочные конвейеры, 4 — распределительные коробки (для подачи теплоносителя в I зону), 7 — горелки инфракрасного излучения (для сушки изделий во II зоне), 8 — короб для отвода из II зоны продуктов горения в смеси с воздухом (подают в I зону), В — рубя для прососа воздуха снизу для охлаждения изделий от температуры 110 °С

Во второй зоне сушка производится с обеих сторон изделий с помощью горелок инфракрасного излучения (при использовании лучистой энергии). Температура 110 °С. Всего процесс сушки для плоских изделий — 27 мин.

Если проводится сушка полых изделий (например, чайник 500 см<sup>3</sup>), то влажность изделий после первой стадии сушки составляет 15–18 %. Влажность изделий после второй стадии сушки — не более 1,0 %. Время сушки на первой стадии — 1 ч 45 мин (температура 70 °С), время сушки на второй стадии 2 ч 28 мин (температура 120 °С). Общее время сушки 4 ч 13 мин.

Оборачиваемость гипсовых форм составляет 80–90 циклов. Формы выполняют в производстве следующие функции:

- 1) формообразование;
- 2) аккумуляция влаги.

Для увеличения срока службы гипсовых форм добавляют ионообменные смолы, метакриловую кислоту и силикагель, улучшающий эксплуатационные характеристики гипсовых форм и увеличивающий их оборачиваемость. Также смесь на основе полуводного гипса дополнительно содержит гидрокарбонат кальция:



где  $X = 0,25-1$ .

Утильный обжиг выполняют при температуре 900 °С в ярко выраженной окислительной атмосфере с коэффициентом избытка воздуха 1,15–1,20 [17]. В зарубежной практике при температуре 980–1070 °С. Изделия на утиль обжигают на специальных подставках, изготовленных из той же массы, из которой сделано изделие в целях обеспечения равномерности усадки изделий. Полые изделия перед подачей на утильный обжиг спаривают с помощью органического клея с той же целью.

Для утильного обжига используют следующие теплотехнические агрегаты: туннельная печь, горн, туннельная щелевая роликовая газовая печь, камерная печь.

Продолжительность утильного обжига составляет 16–24 ч.

Назначение утильного обжига:

1. Увеличение механической прочности полуфабриката до предела прочности при изгибе 12,5 МПа;
2. Получение водонеразмокаемых изделий;
3. Получение изделий с водопоглощением 16–18 %. Такая величина водопоглощения необходима для получения слоя глазури нужной толщины.
4. Для снижения энергозатрат применяют гидрофобизацию изделий.

Физико-химические процессы, происходящие при утильном обжиге:

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2.  $\beta - \text{SiO}_2 \xleftarrow{573^\circ\text{C}} \alpha - \text{SiO}_2$  с изменением линейных размеров ( $\Delta l = 0,32\%$ ).
3. Реакции декарбонизации кальцита при  $900^\circ\text{C}$  и доломита (примеси в сырье).

После утильного обжига материал имеет розоватый цвет (из-за катионов железа). С температуры  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  обжигаемые изделия адсорбируют сажистый углерод из дымовых газов. С температуры  $400^\circ\text{C}$  начинается постепенное выгорание этого углерода. Идет интенсивно в интервале температур  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  с введением в факел водяного пара (необходимо применять специальное оборудование для утильного обжига). Практикуется пропитка растворами солей изделий утильного обжига для повышения белизны фарфорового полуфабриката. Для этого используют уксусно-кислые, азотно-кислые и серно-кислые соли:  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ba}$ :  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Эти соли в ходе термической обработки разлагаются до соответствующих оксидов металлов. Наибольшую белизну имеют образцы, обработанные серно-кислыми солями магния. Концентрация соли не должна превышать  $5\text{ г/л}$ , иначе возникают дефекты глазурного покрытия.

После утильного обжига изделия хозяйственного фарфора проходят обдувку и поступают на глазурование разными способами: окунание, полив (иногда двухсторонний), pulverизация. Плотность глазури для изделий, имеющих водопоглощение  $16\text{--}19\%$ , следующая:  $1,35\text{--}1,42\text{ г/см}^3$ , чаще  $1,36\text{ г/см}^3$ . Лучший метод глазурования — окунание (погружение).

Глазури в технологии фарфора используют сырые. Техника глазурования состоит из следующих операций:

- 1) обдувка изделий сжатым воздухом;

- 2) глазурование с помощью приспособлений («беличье колесо» и «шагай нога» и др.);
- 3) зачистка ножек и краев глазурованных изделий;
- 4) спаривание (склейка) изделий, обжигаемых попарно;
- 5) ставка заглазурованных изделий на окончательный обжиг.

После утильного обжига происходит обработка изделий (полуфабриката) растворами солей.

Политой обжиг изделий выполняют в обычных туннельных печах длиной порядка 100 м. Изделия обжигают в капсулах, так как:

- 1) увеличивается плотность садки изделий на вагонетку;
- 2) обеспечивается защита от проникновения в поры обжигаемого изделия сажистого углерода;
- 3) исключаются прилипания изделий друг к другу (изделия глазурованные).

Капсель — коробка с крышкой. Капсели бывают из шамота или карборунда —  $\text{SiC}$  (дорогой материал). Форма капселей прямоугольная и круглая. У круглых капселей коэффициент использования 0,5, у прямоугольных — 0,62. Каждый капсель промазывают каолиновой суспензией.

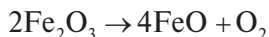
Температура политого обжига 1350–1460 °С. Обжиг выполняют по специальному режиму [2]. На рис. 19 изображены режимы обжига фарфора: А — наиболее часто применяемый график обжига.

Окончательный обжиг фарфора делится на следующие периоды:

1. Первый период (прокурка), 850–1000 °С. Скорость подъема температуры 100 °С/ч. Среда — окислительная. Время выдержки 8,5–9 ч. Происходят следующие процессы:
  - фазовый переход  $\beta\text{-SiO}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-SiO}_2$  (573 °С);
  - выгорание углерода в окислительной среде. Череп очень пористый, следовательно, термическое расширение не страшно.
2. Выгорание углерода в окислительной среде. Некоторая остановка в подъеме температуры. Выгорание углерода

при выдержке до начала восстановительного обжига. Выдержка 6 ч для выравнивания температурного поля в объеме садки изделий.

3. Период восстановительного огня 1000–1250 °С. Восстановительная среда создается повышенной концентрацией СО в продуктах горения (при обжиге в капсулах концентрация СО должна быть 6–8 %):



В некоторых источниках приводятся реакции:

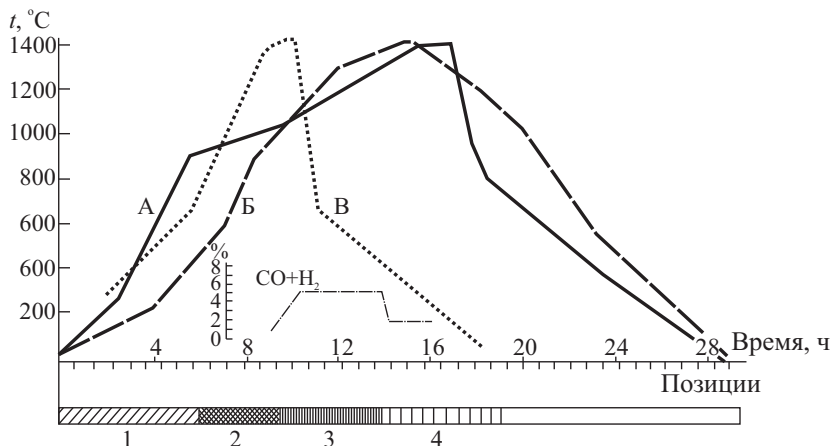
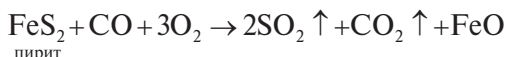
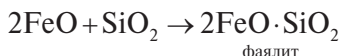


Рис. 19. Режимы обжига фарфоров: температурные кривые А, Б, В. Кривая концентрации  $\text{CO} + \text{H}_2$  (концентрация восстановителей) и газовая среда: 1 — окислительная; 2 — остроокислительная; 3 — восстановительная; 4 — нейтральная к режимам А, Б



При проведении восстановительного периода происходит отбеливание фарфора. Образование фаялита способствует расширению интервала спекания фарфора. В интервале температур 1000–1200 °С имеет место интенсивная усадка фарфоровых масс. Усадку определяют dilatометрическим методом (рис. 20). Наибольшая усадка соответствует наибольшему уплотнению материала. Время восстановительного периода обжига 3–5 ч.

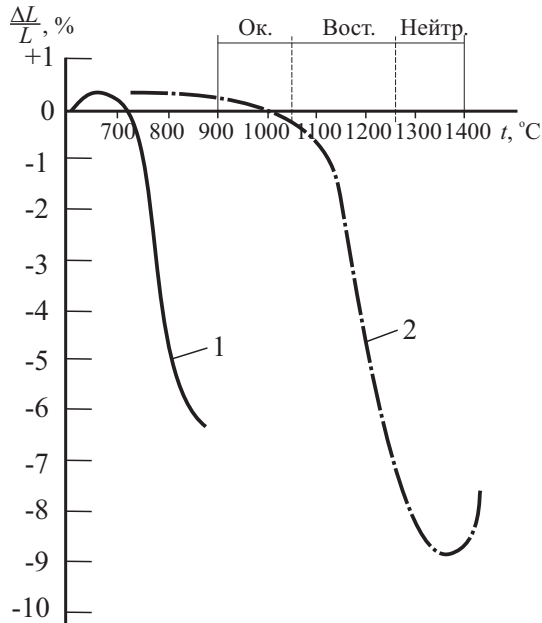


Рис. 20. Дилатометрические кривые некоторых фарфоровых масс:  
1 — фарфоровая глазурь; 2 — состав твердого фарфора (поведение при нагревании)

4. Подъем температуры от 1250 °С до конечной температуры обжига. Выдержка при конечной температуре 1350–1450 °С происходит в зависимости от состава фарфора. Промышленные составы фарфоровых масс должны иметь широкий интервал спекания ( $\approx 300$  °С). Огнеупорность

должна быть на 200 °С выше их оптимальной температуры обжига. Этот период обжига проходит при нейтральной среде. Выдержку при максимальной температуре 1350–1450 °С выполняют 1–2 ч, в это время идет «созревание» фарфора.

В настоящее время для характеристики степени завершенности процессов при образовании фарфора принят показатель  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \frac{\rho'}{\rho_c}, \quad (93)$$

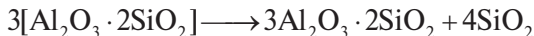
где  $\rho'$  — кажущаяся плотность фарфорового материала, обожженного при данной температуре, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_c$  — истинная плотность стекла, полученного при полном расплавлении и остекловывании массы данного состава.

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{k}{\tau^n}, \quad (94)$$

где  $\tau$  — время выдержки при определенной температуре обжига фарфора;  $k$  и  $n$  — постоянные.

Политый обжиг фарфоровых изделий выполняют в большегрузных туннельных печах длиной 100 м. Физико-химические процессы, происходящие при политом обжиге в окончательный период обжига:

1. Образование первичного муллита из метакаолинита по реакции



2. Расплавление полевого шпата при температуре 1050–1100 °С.

3. Растворение кварца,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и первичного муллита в полевошпатовом расплаве. Часть кварца растворяется в расплаве, часть переходит в кристобалит.

Фазовый состав готового фарфора (рис. 21): муллит 15–20 %, стеклофаза 50–60, зерна кварца 10–15 (может быть кристобалит), закрытые поры — 5.

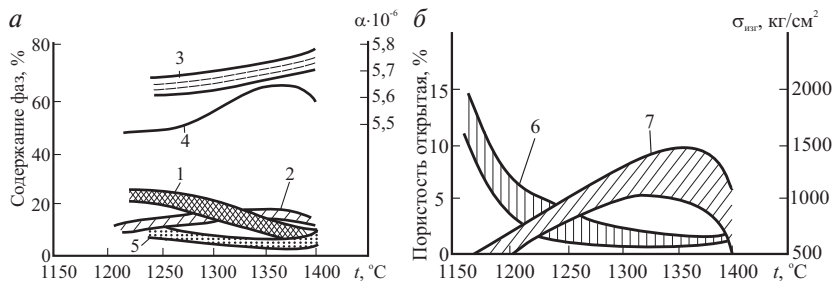


Рис. 21. Изменение фазового состава, ТКЛР, плотности, прочности фарфоровой массы при обжиге:

1 — изменение количества кремнезема в составе фарфора, 2 — изменение фазы муллита в составе фарфора, 3 — изменение количества стеклофазы (с увеличением температуры увеличивается количество стеклофазы), 4 — ТКЛР фарфорового материала, 5 — изменение открытой пористости (повышение пористости связано с пережогом), 6 — изменение открытой пористости фарфора, 7 — изменение предела прочности при изгибе

Фаза муллита (рис. 21, кривая 2) увеличивается до некоторого предела при температуре 1350–1360 °C, после чего количество муллита начинает убывать. Мелкие кристаллы первичного муллита растворяются в расплаве, и происходит перекристаллизация муллита (образование вторичного муллита) в более крупные и редко расположенные кристаллы при охлаждении.

Спекание фарфора — это тип жидкофазного реакционного спекания [1]. При спекании фарфора имеют место сложные процессы. Поэтому единого процесса математического описания спекания фарфоровых масс нет. Августиник А. И. предлагает оценить продолжительность отдельных стадий этого процесса. Реакционное спекание фарфора можно разделить на 3 этапа:

1. Плавление легкоплавких твердых фаз (полевого шпата).
2. Диффузионное растворение в расплаве компонентов других, более тугоплавких фаз (кремнезем, глинозем, муллит). Этот процесс должен быть самым продолжительным.
3. Кристаллизация из расплава новых, термодинамически более устойчивых фаз (вторичного муллита).

Продолжительность процесса растворения глинозема в расплаве полевого шпата может быть ориентировочно определена по соотношению:

$$\tau = \frac{\left( \frac{4}{3} \pi R^3 l B k T \right)}{\sigma \Omega D}, \quad (95)$$

где  $\tau$  — время диффузии ионов  $\text{Al}^{3+}$  из метакеолинита в расплаве полевого шпата;  $R$  — размер зерна полевого шпата ( $3,5 \cdot 10^{-3}$  см);  $l$  — размер блока в полевом шпате ( $10^{-4}$  см);  $B$  — вектор дислокаций Бюрджера (по аналогии с другими кристаллическими решетками принят  $8 \cdot 10^{-8}$  см);  $k$  — коэффициент Больцмана ( $1,4 \cdot 10^{-16}$  эрг·К $^{-1}$ );  $T$  — температура ( $1,5 \cdot 10^3$  К);  $\sigma$  — поверхностное натяжение расплава (экспериментально установлено:  $2,5 \cdot 10^{-2}$  дин/см $^2$ );  $\Omega$  — атомный объем ( $10^{-23}$ );  $D$  — коэффициент диффузии  $\text{Al}^{3+}$  в силикатном расплаве по Попову:  $10^{-13}$  см $^2$ /с. Тогда  $\tau = 1200$  с. Это подтверждают экспериментальные данные И. И. Мороза, установившего, что для обжига фарфора могут быть использованы скоростные режимы обжига.

Важно отметить, что жидкая фаза при охлаждении фарфора при определенной температуре переходит из пиропластического состояния в хрупкое. Эта температура для различных видов фарфора находится в интервале 800–600 °С. Поэтому скорость охлаждения фарфоровых изделий до температуры перехода стеклофазы из расплава в твердое может быть очень большой, так как возникающие термические напряжения погашаются пластической деформацией стеклофазы. Кроме этого, при охлаждении фарфора в области температур 600–700 °С происходит отверждение глазури на изделии. После отверждения стеклофазы фарфора в нем появляются термические напряжения. Можно ориентировочно рассчитать величину этих возникающих напряжений. Матрица фарфора — зона игольчатого муллита и зона зерен кварца. Рассмотрим матрицу, в которой зерна кварца закреплены в стеклофазе. При расчете необходимо

учесть количество зерен кварца, приходящихся на  $1 \text{ см}^3$ , и количество окружающей эти зерна кварца стеклофазы. Снижение температуры вызовет растяжение в кварце и сжатие в окружающей его стеклофазе.

$$\alpha_{\text{ст}} \Delta t + \frac{\sigma'}{E_{\text{ст}} \cdot F_{\text{ст}}} = \alpha_{\text{кв}} \Delta t + \frac{\sigma'}{E_{\text{кв}} \cdot F_{\text{кв}}}, \quad (96)$$

сжатие в стеклофазе                      растяжение в кварце

где  $\sigma'$  — напряжения, возникающие на границе кремнезема и стеклофазы;  $\alpha_{\text{ст}} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  — термический коэффициент линейного расширения стеклофазы фарфора по Аппену;  $\alpha_{\text{кв}} = (19,35 - 22,2) 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  — термический коэффициент линейного расширения кварца;  $E_{\text{ст}} = 0,7 \cdot 10^6 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$  — модуль упругости стеклофазы;  $E_{\text{кв}} = 0,9 \cdot 10^6 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$  — модуль упругости кварца;  $\Delta t = 350^\circ \text{С}$  — температурный перепад от отверждения стеклофазы до инверсии кварца (после этого появятся новые напряжения — инверсионные);  $F_{\text{кв}} = 10^{-6} \text{ см}^2$  — площадь сечения зерна кварца;  $F_{\text{ст}} = 10^{-6} \text{ см}^2$  — площадь сечения стеклофазы, окружающей зерна кварца, тогда  $\sigma' = 70 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ .

При сочетании стеклофазы с муллитом, у которого  $\alpha = 5,10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $E = 1,3 \cdot 10^6 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$  и при площади сечения иглы муллита  $F = 10^{-7} \text{ см}^2$  получаем  $\sigma' = 5 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ , то есть муллит в этих условиях вызывает весьма незначительные напряжения.

В фарфоровом материале могут возникать напряжения вследствие полиморфизма кремнезема. Происходит уменьшение объема:  $\alpha$ -кварц  $\rightarrow$   $\beta$ -кварц — на 2%,  $\alpha$ -кристобалит  $\rightarrow$   $\beta$ -кристобалит — на 5%. На самом деле больших напряжений не возникает, так как стеклофаза проникает в трещины зерен кварца.

Виды брака при обжиге фарфоровых изделий могут проявляться в виде треска и многочисленных видов брака глазурного покрытия. Декорирование изделий выполняют такими методами, как: живопись, деколь, отводка, аэрография, шелкография. Использование подглазурной росписи с помощью обычных красок, красок-люстры, золотосодержащих красок и т. д. является очень перспективным методом.

У готовой продукции определяют:

- геометрические размеры изделий;
- функциональные свойства изделий;
- кислотостойкость глазурного покрытия;
- термостойкость глазурного покрытия;
- белизну фарфора.

## 6. Технология фаянса

**Ф**аянс — разновидность тонкокерамического материала. Известно несколько разновидностей фаянса: глинистый, шамотированный, известковый, полевошпатовый (твердый) и др. Они отличаются друг от друга составом массы и технологией производства. Фарфор и фаянс тоже отличаются друг от друга составом массы и технологией производства.

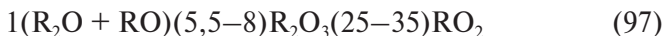
Таблица 4

Виды фаянса

Наименование фаянсового материала	Исходное сырьё, мас. %				Температура обжига, °С	
	Глина (каолин)	Кварц	Полевой шпат	Мел	Утильный	Политой
Глинистый	75–85	15–25	—	—	1230–1250	1150–1180
Известковый	35–55	30–45	—	5–20	1060–1160	1000–1160
Полевошпатовый	40–65	25–55	3–12	—	1230–1280	1000–1180

Общая тенденция в производстве фаянса — снижение температуры обжига фаянса (и утильного, и политого). В настоящее время в состав фаянсовых масс вводят следующие плавни (табл. 4): перлит, нефелин-сиенит, полевой шпат, волластонит, известковый шлам (иногда комбинированный плавленый: известковый шлам и нефелин-сиенит).

Хозяйственный фаянс — разновидность твердого полевошпатового фаянса, формула Зегера для которого имеет вид



Предприятий по производству хозяйственного фаянса значительно меньше, чем фарфора. Конаковский завод, основанный в 1809 г. А. Я. Аурбахом (Тверской губернии). Краснодарский завод М. С. Кузнецова «Чайка» — фарфорофаянсовый, Будянский фаянсовый завод (Украина). Рассмотрим технологию производства изделий на примере Конаковского фаянсового завода. Химический состав массы приведен ниже. Для производства фаянса всегда используется лучшее по качеству сырье.

Состав массы, мас. %:

- веселовская глина — 33 (ВГО, ВГО-1);
- просяновский каолин — 33;
- зубцовский кварцевый песок — 34.

Более современный состав фаянсовой массы, мас. %:

- глина веселовская (Прима, Веско, Экстра) — 29,5;
- каолин кыштымский (мокрого обогащения) — 32,5;
- кварцевый песок воронежский — 32;
- бой изделий — 6.

Другой состав, мас. %:

- веселовская глина — 33 (ВГО и ВГО-1);
- просяновский каолин (мокрого обогащения) — 33;
- зубцовский кварцевый песок — 34 (наименьшее содержание в сырьевых компонентах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ).

#### Химический состав обожженной фаянсовой массы (политой обжиг)

Содержание оксидов, мас. %							
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
71,35	25,42	0,55	0,70	0,43	0,43	0,99	0,13

В технологии производства фаянсовых изделий используют легкоплавкие фриттованные глазури следующего состава, мас. %:

- 1) фритта — 92,5;
- 2) глина веселовского месторождения — 7,5.



Сверх 100 % вводят, мас. %:

- 1) сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 1;
- 2) мел обожженный — 0,075.

#### Химический состав легкоплавкой фритты

Содержание оксидов, мас. %									
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SrO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
60,45	7,34	0,18	0,15	4,42	1,35	0,07	10,35	6,39	7,28

Фритту варят в ваннах стекловаренных печей (печи непрерывного действия). Фритту гранулируют на воду и подают на мокрый тонкий помол с добавками глины и других компонентов. У глазурной суспензии определяют влажность и плотность, тонкость помола, показатель упругости.

Приготовление фаянсовой массы производят традиционным способом тонкой керамики. Применяется отдельная подготовка пластичных и отошающих компонентов. Проводят мокрый тонкий помол отошающих компонентов с небольшим количеством глины. Остальная часть глины и каолина проходят роспуск в мешалке. Затем производят смешивание кварцевой, глиняной и каолиновой суспензии.

Шликер с влажностью 55 % подают на фильтр-пресс. Фаянсовые массы содержат в своем составе больше пластичных компонентов, по этой причине они плохо фильтруются. Фильтр-пресс — это трудный передел в производстве фаянса.

Производственная схема фаянса:

ПКМ → промин и вакуумирование → получение заготовок → формование изделий → подвялка изделий → выборка изделий из гипсовых форм → оправка изделий → приставка монтируемых деталей → сушка → утильный обжиг (1250 °C) → сортировка → чистка → глазурование → политый (окончательный обжиг 1100–1150 °C) → сортировка → декорирование → закрепление красок → сортировка → склад готовой продукции.

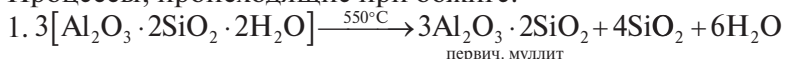
Формование осуществляют при использовании металлических пористых форм (из сферических порошков фосфористой бронзы; размер зерен такого порошка от 60 до 130 мкм). Оборачиваемость 1500 раз (у гипсовых форм до 40–60 раз). Такие формы можно использовать при скоростных режимах раскатки.

В Германии используют способ полусухого прессования изделий: изостатическое прессование в эластичных формах из органических эластичных материалов.

Сушку изделий осуществляют в две стадии. Ограничение в сушку также вносят гипсовые формы.

Обжиг утильный — основной, температура 1250–1280 °С. Обжиг выполняют в туннельной газовой печи.

Процессы, происходящие при обжиге:



В фаянсе не содержится вторичного муллита.



3. Спекание фаянсовой массы (каолин и кварцевый песок не спекаются), где решающую роль играет глина. В ней сосредоточено основное количество щелочных оксидов. Количество жидкой фазы составляет 15–25 %, что недостаточно для обеспечения полного спекания. Поэтому изделия из фаянса не полностью спечены (водопоглощение 9–12 %) и имеют относительно малую механическую прочность.

Но изделия из фаянса по причине недостаточного количества жидкой фазы при обжиге имеют и малую усадку при обжиге, и малую величину деформации. При утильном обжиге фаянса нет периода восстановительного огня. В фаянсовых изделиях при обжиге образуется мало стеклофазы, тем не менее, при охлаждении фаянсовых изделий в них могут возникать напряжения в силу следующих причин.

1. Разная величина ТКЛР глазури и керамики.

2. Разная величина ТКЛР отдельных составляющих фаз са-мой фаянсовой массы (неспеченной массы).

Часто при службе фаянсовых изделий на поверхности глазурного покрытия появляется цек (проявление нетермостойкости глазурного покрытия).

Глазурование фаянсовых изделий осуществляют методом механизированного окунания — кассетным глазурованием (по 20–25 шт.). Если с ножки тарелки или другого изделия снята глазурь, можно проводить обжиг в щелевой печи. Обжиг осуществляют на «воздушной подушке».

Для декорирования фаянсовых изделий никогда не используют золотосодержащие краски и люстры. Используют подглазурные краски. Фаянсовая посуда должна соответствовать требованиям ГОСТ 25093–82. В табл. 5 даны характеристики фарфора и фаянса.

Таблица 5

Сравнение характеристик фарфора и фаянса

Свойство	Фарфор	Фаянс
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,25–2,50	1,90–1,96
Пористость истинная, %	4,1–7,9	12–30
Водопоглощение, %	0,2–0,5	9–12
Предел прочности при сжатии, МПа	360–700	60–90
Предел прочности при изгибе, МПа	60–140	13–30
Предел прочности при растяжении, МПа	15–60	7–12
Предел прочности при ударном изгибе, МПа·см	0,18–0,30	0,11–0,16
Диэлектрические свойства:		
пробивное напряжение	E = 30 кВ/мм	—
удельное объемное сопротивление при комнатной температуре (20 °С)	R = 10 <sup>12</sup> Ом·см	—
ТКЛР, 10 <sup>6</sup> К <sup>–1</sup> (20–800 °С)	4–65	5–8,8
Теплопроводность, Вт/мК	1,20–1,62	1,20–1,62
Теплоемкость (20–400 °С), кДж/К	0,84–1,26	0,84–0,86

---

## 7. Технология санитарно-строительной керамики (ССК)

**К**рупнейшие заводы по производству ССК: Старый Оскол, Лобня (Московская обл.), Киров (Калужская обл.), Самара. Китай — основной конкурент по производству ССК.

Основные тенденции производства:

1. Выпуск крупногабаритной продукции.
2. Повышение качества изделий.
3. Повышение производительности труда (особенно при отливке изделий. Например, литье под давлением, гидростатическое прессование, тощие шликеры (быстрофильтрующиеся), замена гипсовых форм на металлические).
4. Разработка составов масс под мрамор, цветных масс (использование в составах белых шликеров красных глин).
5. Разработка составов более легких масс (поризованные массы).
6. Разработка составов сырых (нефритованных) глушеных глазурей. В производстве санитарно-строительной керамики используют глушеные глазури. Глушители:  $ZrSiO_4$ ,  $ZnO$ ,  $Na_2SiF_6$ . При предварительном измельчении циркона, можно использовать сырые глушеные глазури.

Изделия ССК можно выпускать из фарфора, полуфарфора и фаянса (табл. 6). Составы масс для производства ССК приведены в табл. 7.

Таблица 6

**Свойства ССК из фарфора, полуфарфора и фаянса**

Свойство	Фарфор	Полуфарфор	Фаянс
Водопоглощение, %	0,5–1	5	12
Механическая прочность, МПа			
при сжатии	400–500	150–200	100
при изгибе	70–80	38–45	15–30

Таблица 7

**Составы масс для производства ССК**

Сырьевые компоненты	Содержание, мас. %	
	фарфор	фаянс
Каолин	30	33
Глина	20	23
Кварцевый песок	22	26
Полевой шпат (пегматит)	18	2
Бой изделий	10	16

При подборе сырьевых материалов для производства ССК необходимо учитывать, что изделия формуют методом литья [18]. Глины используют веселовскую или дружковскую (ДН-1). Сейчас частично добавляют местные глины, например нижеуельскую (НУ-0). В глинах для производства ССК должно быть минимальное содержание красящих оксидов, содержание микронной фракции должно быть более 60 мас. %. Глинистые частицы обеспечивают механическую прочность сформованному полуфабрикату. Каолины для производства ССК используют наиболее качественные — просяновский и глуховецкий. Каолины мокрого обогащения содержат много электролитов (например, каолины месторождения Журавлинский Лог) — 16–24 мг-экв на 100 г сухого вещества. В каолинах сухого обогащения содержание этих электролитов меньше 11–12 мг-экв на 100 г. Электролиты, содержащиеся в каолинах, замедляют набор черепа в гипсовую форму и, адсорбируясь в по-

рах этой формы, сравнительно быстро ухудшают всасывающую способность гипсовых форм. Более желательное участие в составе массы каолинов сухого обогащения.

Содержание щелочных оксидов в составе полевых шпатов, применяемых в производстве ССК должно быть 8–9 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — до 3,  $\text{SiO}_2$  — до 76. Содержание окрашивающих оксидов в кварцевом песке должен быть не более 0,3 %.

Керамическая масса должна обеспечить суммарное содержание частиц размером менее 1 мкм в пределах 35 % (28–32). Содержание микронной фракции в сырьевых материалах представлено в табл. 8.

Таблица 8

#### Характеристика сырьевых компонентов

Компонент	Содержание в массе, мас. %	Содержание частиц менее 1 мкм, мас. %	Содержание свободного $\text{SiO}_2$ , мас. %
Глуховецкий каолин м/о*	16	29,84	5
Глуховецкий каолин с/о**	3	33,32	5
Просьяновский каолин м/о	12	45,52	5
Веселовская глина	25	69,48	10
Ульяновский песок (Кыштымский)	19	—	96
Вишневогорский пегматит (полевой шпат)	23	—	25
Череп политой полуфарфоровой массы	2	—	—

\*м/о и \*\*с/о — мокрого и сухого обогащения соответственно.

Таблица 9

#### Состав массы для ССК

Компонент	Количество частиц в составе массы, мас. %	Содержание свободного $\text{SiO}_2$ , мас. %	Фактический состав, мас. %	Количество внесенного свободного $\text{SiO}_2$ , мас. %
Вишневогорский пегматит	22,5	—	22,5	—

Окончание табл. 9

Компонент	Количество частиц в составе массы, мас. %	Содержание свободного $\text{SiO}_2$ , мас. %	Фактический состав, мас. %	Количество внесенного свободного $\text{SiO}_2$ , мас. %
Кварцевый песок ташлинский	20	100	$20 - 2,72 = 17,28$	—
Бой полуфарфора	4,5	—	4,5	—
Дружковская глина ДН-1	23	10	$\frac{23 \cdot 100}{100 - 10} = 25,55$	2,55
Просяновский каолин, м/о	10	0,3	10,03	0,03
Глуховецкий каолин, м/о	20	0,7	20,14	0,14

Дружковская глина создает основной гранулометрический состав массы. Пересчет состава массы по содержанию микронной фракции приведен в табл. 10.

Таблица 10

**Расчет содержания частиц размером 1 мкм в составе массы**

Компонент	Количество в составе массы, мас. %	Содержание фракции менее 1 мкм, мас. %	Фактическое содержание, мас. %
Вишневогорский пегматит	22,5	—	—
Кварцевый песок ташлинский	20,0	—	—
Бой полуфарфора	4,5	—	—
Дружковская глина ДН-1	23,0	69,48	17,75
Просяновский каолин, м/о	10,0	45,52	4,56
Глуховецкий каолин, м/о	20,0	29,84	6,01
Итого			28,32

Для производства ССК используют легкоплавкие сырые глазурные глазури, составы которых приведены в табл. 11.

Таблица 11

## Составы глазурей для ССК

Компоненты	Содержание, мас. %, нанесением методом:	
	окунания	пудеризации
Пегматит чупинский	37,5	37,5
Песок кварцевый	27	24
$\text{BaCO}_3$	0,5	0,5
Глина ДН-1 или ДН-0	3	2
$\text{ZrSiO}_4$ (молотый или циркосил)	7	11
$\text{ZnO}$ (цинковое белила)	5	5
Каолин глуховецкий, с/о	2	2
Мел сепарированный	17	17

Сверх 100 % добавляют, %: соль поваренную — 0,05, КМЦ — 0,01;  $\text{CoSO}_4$  (кобальт серноокислый) — 0,03. К качеству глазури предъявляют высокие требования, так как глазурь определяет товарный вид изделий ССК.

Пегматит в составе глазури играет роль плавня, карбонат бария — придает белый цвет, глина повышает прочность, циркон и оксид цинка — в качестве глушителя, мел используется для увеличения твердости. Каолин глуховецкий характеризуется высокой величиной порога структурообразования. Каолин и глина используются в качестве мельничной добавки.

Главные виды дефектов ССК — наколы.

Химический состав массы для производства ССК приведен далее по тексту. Содержание частиц размером менее 1 мкм в шликере регулирует скорость набора керамического материала на поверхности гипсовой формы. Фильтр-прессный способ подготовки литейного шликера обеспечивает надежность подготовки массы. Способ зависит от содержания водорастворимых солей в сырьевых материалах. При подготовке шликера для производства ССК применяют отдельную подготовку пластичных и отошающих компонентов.



**Химический состав фарфоровой массы для производства ССК**

Содержание оксидов, мас. %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
66,13	27,75	0,62	0,71	0,45	0,29	2,07	2,14

Контролируют следующие свойства литейного шликера: влажность 30,5–32,0 %, плотность 1,70–1,72 г/см<sup>3</sup>, текучесть по наклонной плоскости 4–5,5 с (не больше 6), коэффициент запустевания 2–3 (характеризует тиксотропные свойства шликера, редко 3), набор черепа 0,28–0,31 г/см<sup>2</sup>.

Производственная глазурь характеризуется плотностью для нанесения методом пульверизации 1,76–1,78 г/см<sup>3</sup>, методом окунания — 1,60–1,64 г/см<sup>3</sup>. Влажность шликера 38 %, остаток на сите № 0056 составляет 0,05–0,06.

Формование изделий ССК раньше осуществляли на ручных стандах. Позднее использовали конвейеры (недостаток — непрерывная работа), сейчас — механизированные станды [19]. При использовании конвейеров наблюдался большой процент брака из-за плохого качества отделки. При использовании механизированных стандов резко уменьшился объем изделий с единицы производственной площади. Появилась необходимость строительства дополнительных литейных помещений. Основное время при литье изделий уходит на закрепление отливки, т. е. на уменьшение ее влажности до такого значения, когда изделие перестает деформироваться под давлением собственной массы. Для сокращения времени подвялки используют быстро фильтрующиеся массы совместно с применением направленного потока теплоносителя. Кроме того регулируют капиллярно-пористую структуру гипсовой формы.

По зарубежным данным [20], для интенсификации процесса литья используют литье под давлением и токи сверхвысокой частоты, но не для производства унитазов. Применяются установки для литья под давлением для смывных бачков, умывальников, пьедесталов, постаментов.

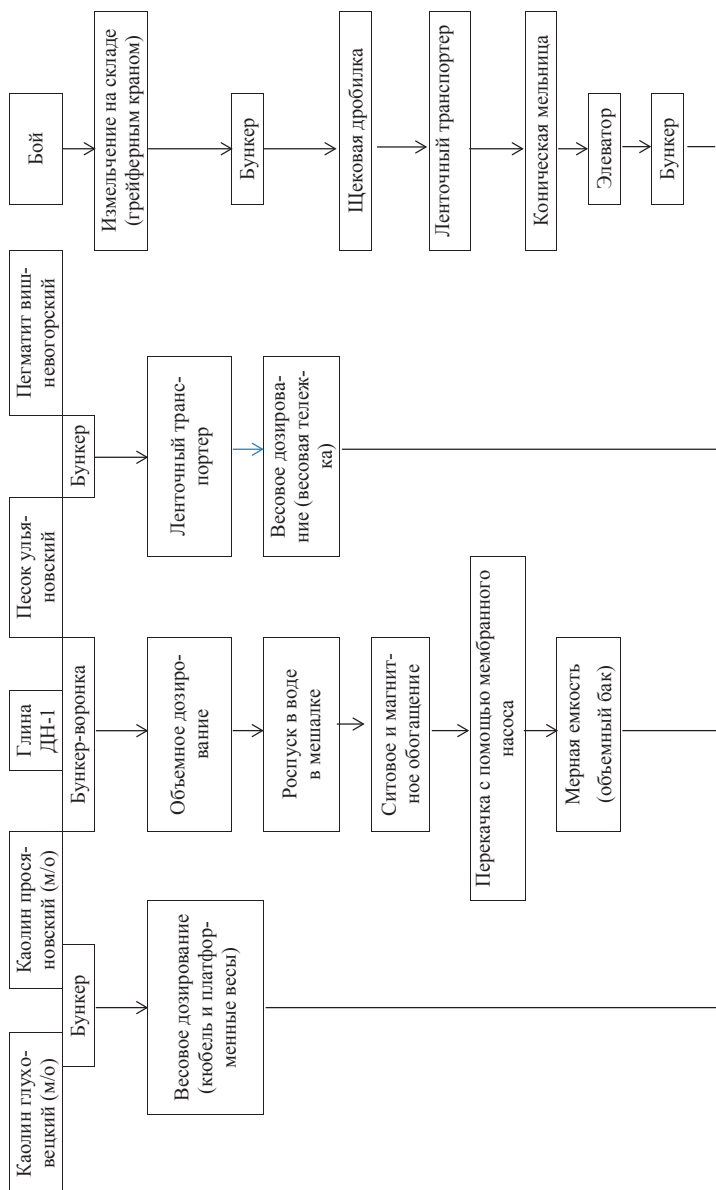


Рис. 22. Технологическая схема производства ССК (Начало. Продолжение см. на с. 153)

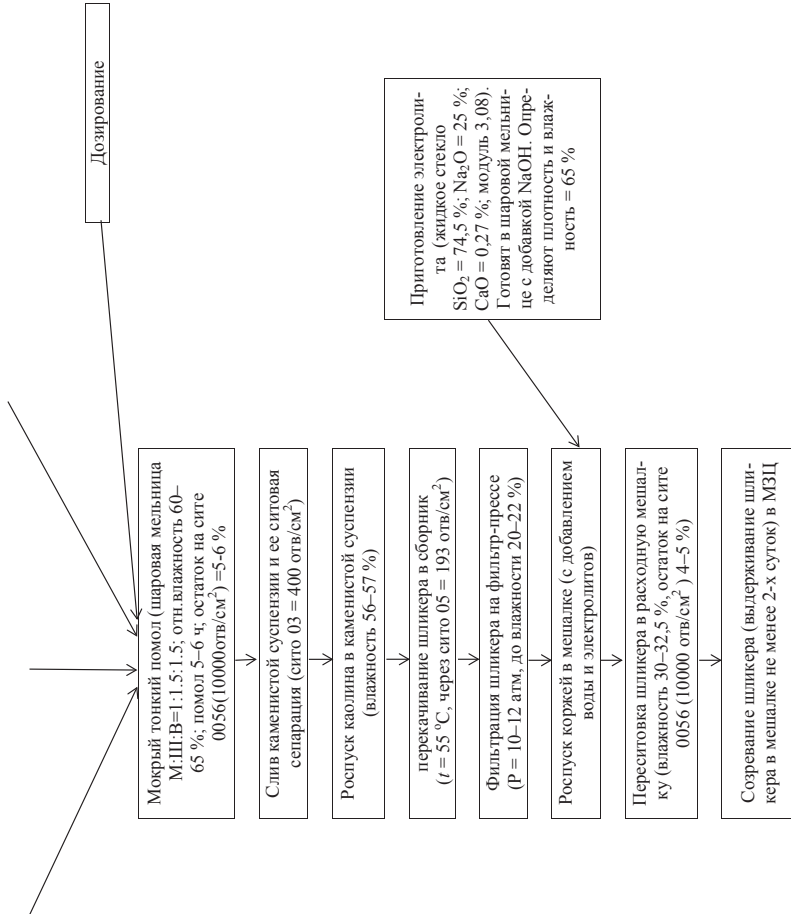


Рис. 22. Технологическая схема производства ССК (Продолжение. Начало см. на с. 152)

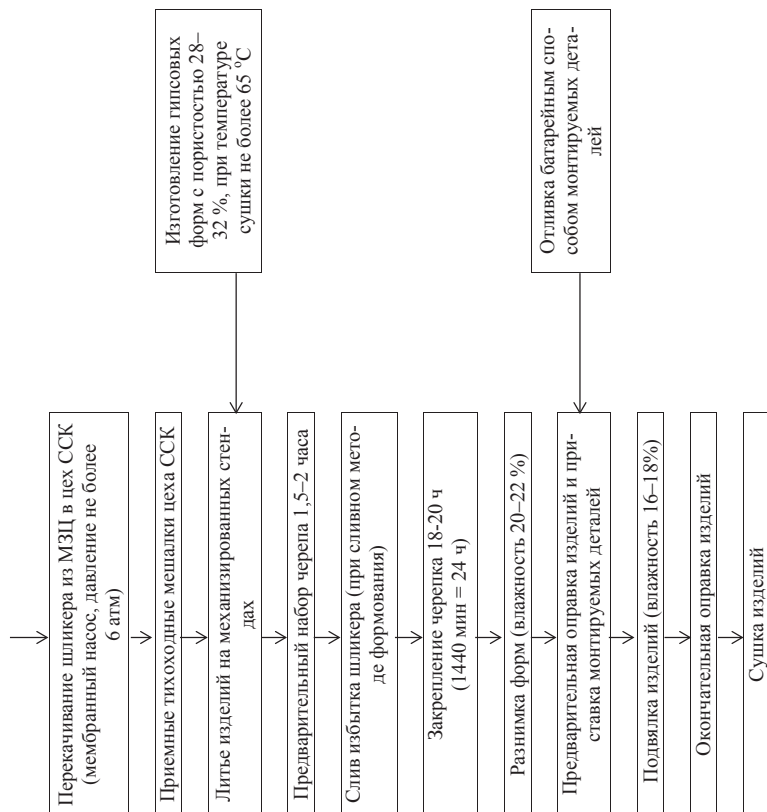


Рис. 22. Технологическая схема производства ССК (Продолжение. Начало см. на с. 152)

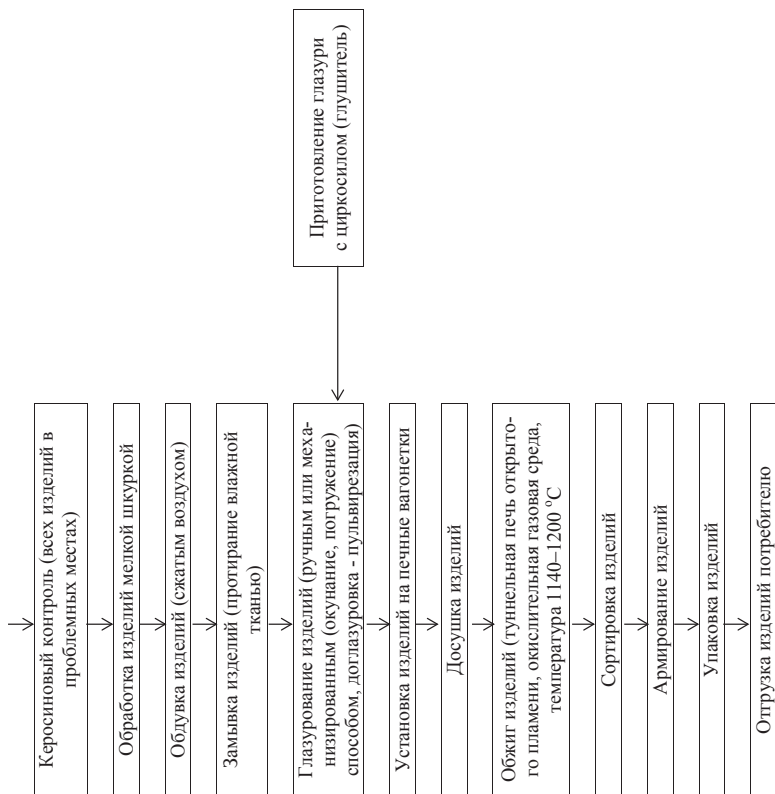


Рис. 22. Технологическая схема производства ССК (Окончание. Начало см. на с. 152)

Технологическая схема производства ССК представлена на рис 22.

За рубежом для литья под давлением выпускают прессы и стенды. Параметры литья представлены в табл. 12.

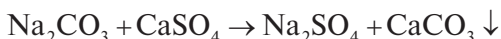
Таблица 12

**Параметры изготовления изделий методом литья под давлением**

Давление при наборе и закреплении, МПа	Время, мин		Общая длительность цикла изготовления, мин (для стенда)
	набор	закрепление	
3	25	12,2	47,2
5	19,2	8,5	37,7
7	15	6,6	32,2
10	13,2	5	28,2

Длительность цикла на вакуумирование от 20 до 1440 мин. Обычно давление 2,5 МПа. В общую длительность процесса изготовления изделий на стенде включено 10 мин — продолжительность подсобных операций на стенде.

Для изготовления форм для литья используют не только гипс, но и пластмассу. В России пока только гипсовые формы. При длительном использовании гипсовых форм происходит реакция



Продукты реакции ухудшают всасывающую способность гипсовой формы (на поверхности образуется «иней»). Новую гипсовую форму промывают раствором соды, чтобы удалить остатки мыла, которые остались при отливке формы.

Обжиг изделий осуществляют в туннельной печи длиной 106 м, которая обладает низким КПД — около 13 %.

Разбраковка изделий идет в соответствии с ГОСТ 15167–93, где приведено только 15 видов брака глазури. Например: мато-

вость, плешины, подтеки глазури, вскипание, прыщи, мушки, посечки, цек, засорка, пятна, выплавки, отколы, волнистость.

По ГОСТ 13449—82 — методы определения свойств ССК проверяют следующие параметры:

- 1) форма и размеры;
- 2) водопоглощение не более 0,6 %;
- 3) качество глазурного покрытия (термическая и химическая стойкость);
- 4) механическая прочность;
- 5) термостойкость изделия;
- 6) проверка функциональных свойств.

---

## 8. Электротехнический фарфор

**Р**азновидностью твердого фарфора является электротехнический фарфор (ЭТФ). В настоящее время малогабаритные изоляторы выпускают из стекла и полимеров. Эта технология проще. Но из стекла невозможно изготовить крупногабаритные изоляторы. Стекло не обладает для этого достаточной термостойкостью и механической прочностью. Поэтому крупные изделия изготавливают из электротехнического фарфора.

Слово изолятор — от французского слова *isoler* — разобщать — имеет три значения:

- 1) вещество с высоким удельным электрическим сопротивлением (диэлектрик);
- 2) устройство в виде диска, цилиндра и т. п., позволяющее предотвратить образование электрического контакта и часто обеспечивающее механическую связь между частями электрооборудования, находящимися под различными электрическими потенциалами; изготавливают из диэлектриков;
- 3) в радиотехнике изолятором называют отрезок короткозамкнутой двухпроводной или коаксиальной линии, обладающей на рассматриваемой частоте большим электрическим сопротивлением.

В России был только один российский завод по производству изоляторов в Петербурге (сейчас завод «Пролетарий»). На его основе в годы ВОВ 1941–1945 гг. в Камышлове основан завод «Урализолятор». Сейчас изоляторы выпускают на таких пред-



приятиях, как ОАО «ЭЛИЗ», Пермь (1967 г.), «ВЗЭФ», Великие Луки, ЮУАИЗ, Южноуральск, Отраслевой институт НИИ Электрокерамики (Москва и С.-Петербург).

На ЮУАИЗ (Южноуральский арматурно-изоляционный завод) осуществляется производство высоковольтных линейных штыревых изоляторов ШФ-10 и ШФ-20 (изоляторы штыревой фарфоровый напряжением 10 и 20 кВ), изолятор ШФ-10Г — изолятор в виде одноэлементной изолирующей конструкции. Штыревые изоляторы (ШФ — фарфоровое, ШС — стекло) — это массивное тело, изготовленное из фарфора с развитой боковой поверхностью для увеличения длины пути утечки тока. В теле изолятора имеется глухое резьбовое отверстие. Соединение штыря с резьбовым отверстием изолятора осуществляют с помощью специальных полиэтиленовых втулок.

## **8.1. Классификация фарфоровых изоляторов**

---

Изоляторы служат для того, чтобы электрически изолировать и механически поддерживать токоведущие части аппаратов и распределительных устройств высокого напряжения. В зависимости от пробивной напряженности изоляторы подразделяются на низковольтные — до 500 В и высоковольтные — выше 500 В.

По назначению высоковольтные изоляторы делят на изоляторы и изоляционные части. Последние не работают на электрический пробой, но должны обеспечивать определенное разрядное напряжение по поверхности и обладать необходимой механической прочностью. В конструктивном отношении различают следующие виды высоковольтных изоляторов: опорные, проходные, штыревые, изоляционные части и крышки. Низковольтные изоляторы подразделяют на две группы: линейные и установочные.

Низковольтные изоляторы применяют для телефонных линий, для наружных и внутренних сетей низкого напряжения.

Высоковольтные фарфоровые изоляторы используют для высоковольтной аппаратуры и высоковольтных линий электропередач; к ним предъявляют более высокие требования в отношении диэлектрических и других свойств. На воздушных линиях электропередач применяют подвесные и штыревые изоляторы.

Примеры: Изоляторы маслonaполненные вводные, воздушные выключатели, покрышки для трансформаторов тока, ИОС — изоляторы опорно-стержневые.

Видов электротехнического фарфора (ЭТФ) известно много:

- 1) кварц-полевошпатовый;
- 2) кварцевый (повышенная прочность ЭТФ);
- 3) циркониевый —  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ;
- 4) глиноземистый;
- 5) диопсидовый —  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$ ;
- 6) анортитовый —  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
- 7) сподуменовый —  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ .

## **8.2. Сырьевые материалы для производства высоковольтного электрофарфора**

---

Основные сырьевые компоненты производства ЭТФ — это полевые шпаты или пегматиты, кварц, каолин и огнеупорные глины. Полевые шпаты, применяемые для производства ЭТФ, должны характеризоваться соотношением  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 2$ . Есть данные о возможном использовании в составе масс для производства ЭТФ гранитов (ширшневские граниты на ЮУАИЗ), кварцитов сланцев, аляскитов (каолин, шпат и кварц) и др. (вместо полевого шпата и пегматита).

Аляскит — магматическая горная порода, относящаяся к гранитам. Аляскиты обычно имеют красновато-розовый цвет

за счет присутствия калиевого полевого шпата, но могут быть желтыми, светло-серыми или белыми. Преимущественно состоят из кварца (25–55 %) и калиевого полевого шпата (ортоклаза или микроклина). В небольших количествах могут содержать альбит (до 10 %), биотит, мусковит, циркон, апатит, магнетит, монацит и др. Другие названия аляскита: гранит моношпатовый, ортоаляскит, ортогранит, порфир аляскитовый. Впервые минерал был описан на полуострове Аляска (р. Сквентна) Спёрром (J. E. Spurr) в 1900 году.

В США вместо полевого шпата и пегматита используют обогащенный нефелин-сиенит, в Англии — сильно каолинизированный гранит — корнваллийский камень.

Корнваллийский камень является источником получения калия в Англии. Добывается из частично разрушенной гранитной породы. Состоит из кварца, полевого шпата, небольшого количества литиевой слюды, плавикового шпата ( $\text{CaF}_2$ ) и других минералов. При введении в керамическую массу он оказывает меньшее влияние на деформацию, чем совместно находящиеся в ней каолин и полевой шпат. Так как это естественная смесь минералов, то в результате требуется меньший объем флюса, и при обжиге массы дают меньшую усадку.

Корнваллийский камень имеет некоторое сходство с известным китайским камнем «петунц», служившим главным составляющим компонентом в китайских фарфоровых массах и глазурах. Подобный состав имеет и каролинский камень, применяющийся в Америке. Однако в корнваллийском камне содержится несколько больше оксида калия, чем в каролинском.

В производстве электрофарфора к сырью предъявляют следующие требования:

- глины — содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 30 %, красящих оксидов — не более 2,5. Начало спекания в диапазоне температур 1100–1150 °С, прочность полуфабриката в сухом состоянии — не менее 80 кг/см<sup>2</sup>. Чаще всего используют

глины месторождений Украины — например Веселовского месторождения;

- каолины — содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 1,2 %,  $\text{CaO}$  — не более 0,8, механическая прочность высушенного каолина не менее 12 кг/см<sup>2</sup>. Применяют безэлектролитный каолин. Чаще всего — это качественные каолины — глуховецкий и просяновский.
- кварцевый песок — содержание  $\text{SiO}_2$  — не менее 98 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  — не более 0,15, сумма  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  — не более 0,2. Кварц повышает прочность высоковольтного фарфора.

### 8.3. Расчет фазового состава электротехнического фарфора по его химическому составу и температуре обжига

Зная химический состав фарфора и температуру обжига ЭТФ, можно рассчитать его фазовый состав (т.е. содержание в нем муллита, кристобалита и полевошпатового стекла). Описанная методика применима к любому типу фарфора:

**Заданный химический состав ЭТФ**

Содержание оксидов, мас. %							
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
72,02	21,83	0,55	0,42	0,89	0,38	2,81	1,20

Температура обжига ЭТФ заданного состава — 1350 °С.

Принимаем, что 2,8 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$  идет на образование микроклина —  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . По стехиометрическим расчетам в микроклине следующее содержание оксидов (табл. 13).

Таблица 13

**Стехиометрический состав калиевого полевого шпата, мас. %**

Оксид	Состав, %	Содержание, мас. %
$K_2O$	16,8	2,81
$Al_2O_3$	18,3	3,06
$SiO_2$	64,9	10,89
Итого:	100	16,76

Для расчета содержания микроклина необходимо рассчитать, какое количество  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  свяжет 2,81 %  $K_2O$ . Расчет производится по пропорции:

$$16,8 - 18,3$$

$$2,81 - x$$

$$x = 3,06$$

принимаем, что 1,20 мас. %  $Na_2O$  идет на образование альбита  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . По стехиометрическим расчетам в альбите следующее содержание оксидов (табл. 14).

Таблица 14

**Стехиометрический состав натриевого полевого шпата**

Оксид	Состав, %	Содержание, мас. %
$Na_2O$	16,8	1,20
$Al_2O_3$	18,3	1,98
$SiO_2$	64,9	7,02
Итого:	100	10,20

Также аналогично принимаем, что 0,89 %  $CaO$  идет на образование анортита  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (табл. 15).

Таблица 15

**Стехиометрический состав кальциевого полевого шпата**

Оксид	Состав, %	Содержание, мас. %
$CaO$	25	0,79
$Al_2O_3$	25	1,43
$SiO_2$	50	1,69
Итого:	100	3,91

В калиевом и натриевом полевошпатовых расплавах может раствориться определенное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , которое зависит от температуры обжига фарфора (рис. 23, 24). Ввиду малой растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в кальциевом полевошпатовом расплаве, ею можно пренебречь.

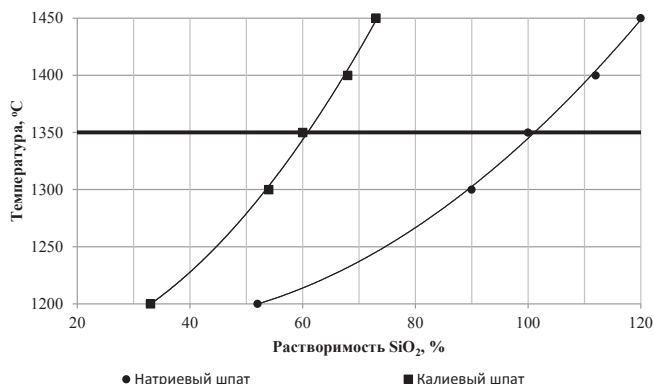


Рис. 23. Растворимость кварца в расплавах калиевого и натриевого полевого шпата в зависимости от температуры

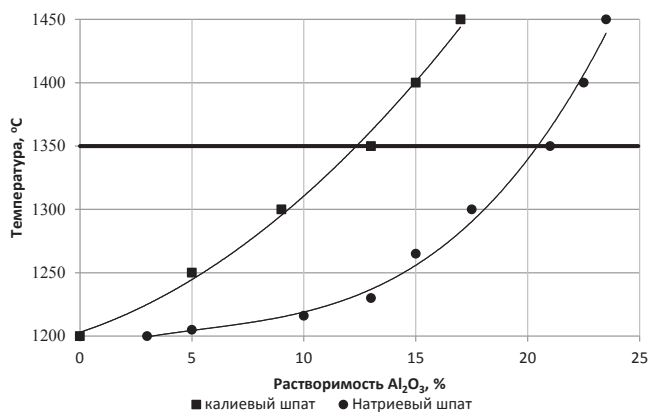


Рис. 24. Растворимость глинозема в расплавах калиевого и натриевого полевого шпата в зависимости от температуры

Пользуясь графиками, определяем, что при температуре обжига  $1350^{\circ}\text{C}$  в калиевом полевошпатовом расплаве растворяется 2,10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 10,65 —  $\text{SiO}_2$ . Необходимо произвести перерасчет на процентное содержание калиевого и натриевого полевого шпата в фарфоре, т. к. график приведен для 100 %.

В натриевом полевошпатовом расплаве растворяется 10 %  $\text{SiO}_2$  и 1,90 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В анортите растворения кварца и глинозема не происходит.

Затем по разности между общим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ЭТФ (21,83 %) и оксидом алюминия, израсходованным на образование микроклина, альбита и анортита, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , растворенным в расплавах микроклина и альбита, определяем оставшееся количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

$$21,83 - 3,06 - 1,98 - 1,43 - 2,10 - 1,90 = 11,36 \text{ \%}.$$

Это количество  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,36 \text{ \%}$  идет на образование муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ :

#### Стехиометрический состав муллита

Оксид	Состав, %	Содержание, мас. %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	71,7	11,36
$\text{SiO}_2$	28,3	4,45
Итого:	100	15,81

По разности между общим содержанием  $\text{SiO}_2$  в фарфоре (72,02 %) и количеством  $\text{SiO}_2$ , израсходованным на образование микроклина, альбита, анортита и муллита, а также  $\text{SiO}_2$ , растворенным в расплавах полевых шпатов, определяем оставшееся количество  $\text{SiO}_2$ :

$$72,02 - 10,89 - 7,02 - 1,69 - 4,46 - 10,65 - 10 = 27,29 \text{ \%}.$$

Свободный кремнезем в составе фарфора — 27,29 %.

Затем находим количество стеклофазы, суммируя содержание полевых шпатов и количество растворенных в них  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также учитывая примеси ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ ):

$$16,76 + 10,20 + 3,91 + 2,10 + 1,90 + 10,65 + 10,0 + \\ + 0,42 + 0,38 + 0,55 = 56,87 \%$$

Записываем фазовый состав данного электрофарфора после обжига при температуре 1350 °С, %:

- стеклофаза — 56,87;
- свободный кремнезем — 27,29;
- муллит — 15,81;
- сумма составляющих фаз 99,97.

## **8.4. Составы масс для производства электротехнического фарфора**

---

При составлении массы для твердого фарфора за основу обычно берут 50 % глинистых материалов, 25 кварца и 25 полевого шпата. Затем состав массы корректируют, чтобы повысить те свойства, которые наиболее важны для конкретных условий работы изделий. С увеличением содержания глинистых материалов в фарфоровой массе возрастает термическая стойкость черепка, с увеличением содержания кварца — его механическая прочность, с увеличением содержания полевого шпата — его электрическая прочность. При расчете массы особое внимание необходимо уделять составу полевого шпата. Наличие в полевом шпате слюды приводит к образованию пор с оплавленными краями, что снижает диэлектрические показатели изоляторов и прочность. Применение калиевого полевого шпата в производстве высоковольтных изоляторов имеет ряд преимуществ по сравнению с натриевым шпатом — альбитом.

На качество фарфоровых изделий большое влияние оказывает гранулометрический состав компонентов исходной массы, особенно тонина помола отощающих материалов — кварца



и полевого шпата. При производстве помол фарфоровых масс производят до остатка на сите 10000 отв/см<sup>2</sup> не более 3–7 %.

Формовочные свойства массы и качество готовых изоляторов значительно повышаются при комбинированной ее обработке подогревом жидкой массы перед фильтропрессованием (при температуре около 90 °С в течение суток) с последующим вакуумированием пластичной массы [21].

#### Состав массы для производства ЭТФ

Компонент	Количество, мас. %
Белогорский полевой шпат (Асубулакское месторождение, Казахстан)	18,8–21,2–26,8
Глина веселовская ВТК (Веско, Прима, Экстра)	20
Каолин кыштымский	12
Каолин просняновский	12
Фарфоровый бой	5–16

Также в технологии используют сподуменовые массы, содержащие оксид лития [22]. Сподумен — это трехкомпонентный оксид лития, алюминия и кремния  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (структурная формула  $2[\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]]$ ). Химический состав сподумена приведен ниже, состав масс для производства — в табл. 16, а свойства этой керамики — в табл. 17.

#### Химический состав сподумена

Содержание, мас. %										
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	$\text{Li}_2\text{O}$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\Delta m_{\text{прк}}$
73,98	16,9	0,36	0,1	4,0	0,98	0,3	0,35	1,9	0,1	1,2

Таблица 16

#### Состав сподуменовой керамики

Компонент	М-2	М-7
Каолин	40	40,5
Глина	12	11
Кварц	28	28

Окончание табл. 16

Компонент	М-2	М-7
Сподумен	12	20,5
Полевой шпат	8	—
Температура обжига, °С	1380	1350

Таблица 17

**Свойства сподуменной керамики**

Свойство	М-2	М-7
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	99	103
Водопоглощение, %	0	0
ТКЛР (20–600), К <sup>-1</sup>	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$
Пробивное напряжение, кВ/мм	25	25
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,035	0,025

Фазовый состав: стеклофаза, муллит, кварц, β-сподумен.

Наибольшее применение нашли кварц-полевошпатовый и глиноземистый электротехнический фарфор [23]:

**Состав массы для производства ЭТФ МГ-120  
(глиноземистая масса)**

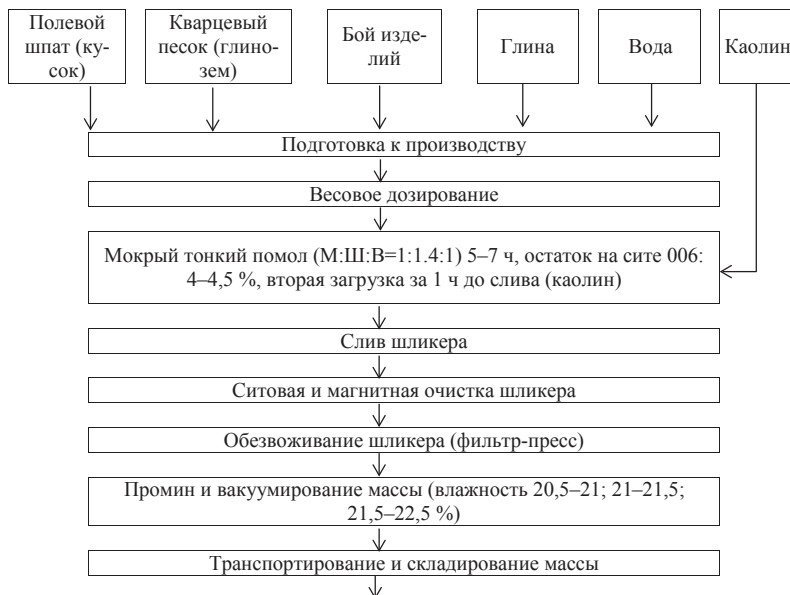
Компонент	Количество, мас. %
Полевой шпат мамско-чуйский (ПШК; Восточная Сибирь)	9,0
Пегматит чупинский (КПШМ 0,2–2,0)	15–20
Каолин кыштымский (КЭ-3)	5,0
Каолин просяновский	10,0
Глина дружковская (ДН-0)	24,0
Глинозем ГК–1 (для керамического производства), ГЭФ	27,0
Бой изделий МГ-120	5–10

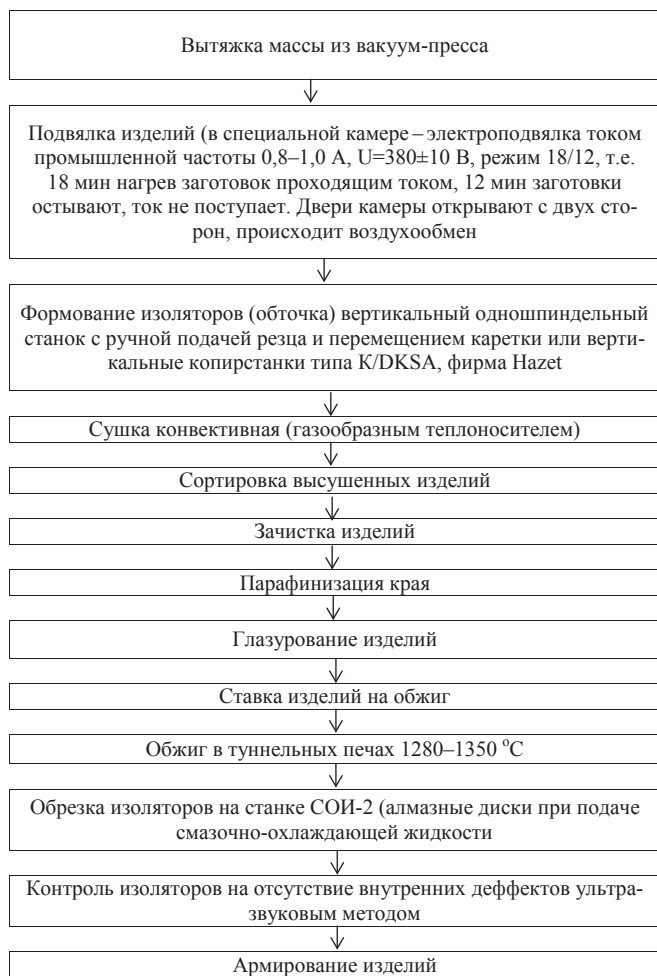
**Состав массы для производства ЭТФ (кварц-полевошпатовая масса)**

Компонент	Количество, мас. %
Пегматит чупинский	23–25
Каолин просьяновский КЭ-1 (КЭ-3)	18,0
Каолин кыштымский	5,0
Глина дружковская ДН-10	22,0
Песок кварцевый по ГОСТ 22551–77	21–23
Бой МГ–120	9,0

Технология подготовки масс для производства ЭТФ похожа на технологию подготовки хозяйственного фарфора. В разделе 8.5 представлена технологическая схема производства.

## 8.5. Технологическая схема производства электротехнического фарфора





*Формование изоляторов из пластичной массы.* Опорно-штыревые изоляторы формируют на одношпиндельных станках в гипсовых или стальных формах с помощью стальных шаблонов. Изоляторы формируют из массы, имеющей форму цилиндров и получаемой непосредственно из вакуумных массомялок [24].

Изделия более однородной структуры (например, штыревые и подвесные изоляторы) на некоторых заводах формуют горячим вращающимся штемпелем на станках. Между горячей поверхностью штемпеля и формируемым изделием образуется паровая пленка, предотвращающая прилипание штемпеля к массе даже при сложном профиле подвесных изоляторов. В зависимости от свойств массы оптимальная температура штемпеля колеблется в пределах 110–140 °С. Влажность массы 23–24 %. Горячий пресс обеспечивает лучшее уплотнение, чем формование с помощью шаблона, и при поточной организации загрузки и разгрузки форм имеет высокую производительность.

Формовка изоляторов начинается с того, что форма с вложенной в нее массой укладывается в патрон формовочного станка. Шаблоном, прикрепленным к наклону станка, оформляется вогнутая поверхность изолятора. Выпуклая поверхность, вследствие тесного соприкосновения с формой, принимает форму ее полости. В целом изолятор принимает форму зазора, образующегося между стенками полости гипсовой формы и рабочей кромкой шаблона.

К выборке сформованных опорно-штыревых изоляторов из гипсовых форм приступают после частичной подсушки изделий и отставания их от форм. Подвялка отформованного полуфабриката производится в конвейерных сушилках до остаточной влажности 17,5–18,5 % (для этого применяют горячий воздух из зоны охлаждения туннельных печей).

Выборку полуфабрикатов производят следующим образом: на вогнутую поверхность ребра изолятора укладывают гипсовый кружок, затем форму, покрытую кружком, опрокидывают; при этом изолятор оказывается стоящим на кружке ребрами вниз.

Производство ЭТФ оснащено полуавтоматическими прессами ПВИ-12, ППИ-6, ППИ-8. Пресс имеет электропневматический привод, развиваемое давление не менее 2,3 кг/см<sup>2</sup>, производительность 7–8 шт. в мин.

Крупногабаритные изделия формуют методом склейки. Для этого в гипсовые формы закладывается ПКМ, из нее формуют кольца и их склеивают жижей из ПКМ.

*Обточка ребристых изоляторов.* Изделия, сформованные из пластичной массы или отлитые из шликера, в процессе сушки всегда имеют значительные отклонения от заданных размеров вследствие большой недостаточно равномерной усадки. Электротехнический фарфор должен соответствовать размерам металлических деталей армировки и аппаратуры. Ребристые изоляторы, имеющие форму тел вращения, изготавливают методом обточки подвyalенных цилиндрических заготовок, уже давших некоторую усадку. Поэтому при дальнейшей тепловой обработке изделия дают меньшую усадку и, следовательно, меньшие отклонения от заданных размеров. Обточкой провланенных болванок с влажностью 14–18 % изготавливают проходные, опорные и аппаратные фарфоровые изоляторы. Обтачивают изоляторы на специальных полуавтоматах, а также на обычных токарных станках с помощью набора стальных резцов и гребенок, конфигурация режущей кромки которых соответствует профилю изолятора. Полые изоляторы при обточке насаживают на скалку, а сплошные зажимают между рифлеными наконечниками двух вращающихся шпинделей станка.

Процесс обточки на станках по способу Б. Ф. Першина упрощается по сравнению с обточкой на простых станках, где подача отдельных резцов регулируется вручную и требует от мастера большого навыка. Приспособление состоит из центрального вала, устанавливаемого вместо суппорта токарного станка параллельно его оси. На валу по спирали непрерывным рядом укреплены державки с резцами. При работе станка вал с резцами, а также заготовка, надетая на оправку и установленная в центрах станка, приходят во вращательное движение. Вал с резцами вращается по направлению к токарю (правый ход) со скоростью 1–1,5 об/мин, а заготовка — навстречу резцам со скоростью 300–500 об/мин. В таком положении резцы по-

следовательно приходят в соприкосновение с заготовкой. Резцы расположены на валу ступенчато, каждый последующий резец частично перекрывает предыдущий. После обточки поверхность изделия заглаживают губкой или тонкой стальной пластинкой.

Обточка ИОС-110—600 м, ИОС-110—400 м производится на станке модели 733 с автоматическим режимом работы путем фотоэлектрического копирования. Обточка заготовок ИОС-35—1000, ИОС-35—2000 производится на вертикальном копирстанке типа К/DKSA 400x2000 фирмы «Hazel». Обточка заготовок изоляторов ИОС-10—2000—01 производится на вертикальном одношпиндельном станке с ручной подачей резца и перемещением каретки.

Обрезка готовых изоляторов на станке СОИ-2 выполняется алмазными дисками при подаче смазочно-охлаждающей жидкости.

*Прессование изоляторов из порошкообразной массы.* Установочный низковольтный электротехнический фарфор, к которому предъявляются строгие требования в отношении точности размеров, и другие изделия, имеющие довольно сложную форму, изготавливают методом полусухого прессования. Прессформы изготавливают из специальной износостойчивой стали. Штампованные изделия обычно имеют недостаточно однородную текстуру, но, тем не менее, удовлетворяют относительно невысоким требованиям, предъявляемым к низковольтным установочным изоляторам для внутренних сетей.

Для получения необходимой связующей способности фарфоровой массы и отделения отпрессованных изделий от прессформы в массу вводят, кроме воды, так называемые «жирные добавки» — смесь керосина, дегтя, смолы, скипидара. Влажность порошка в зависимости от состава массы, а также от формы изделий и прессового давления обычно колеблется в пределах 14—18 %. Равномерное увлажнение порошка и распределение в нем жирных добавок обеспечивается тщательным размешиванием

массы в бегунковых смесителях с последующим разбиванием образующихся комков в специальных молотковых мельницах или дезинтеграторах. Жирные добавки, выдавливаемые из порошка при прессовании, образуют на поверхности пресс-формы пленку смазки, обеспечивающую удаление изделия из пресс-формы без затруднений.

В производстве электрофарфора формование изделий методом отливки не получило широкого распространения.

*Сушка изоляторов.* Кроме толщины изделий, при сушке имеет значение их форма, в данном случае — удельная поверхность или отношение поверхности к весу высушиваемого изделия. Части изделия с ребристой поверхностью сушатся быстрее, чем массивные части с меньшей поверхностью испарения. Если напряжения, возникающие в изоляторе, превысят прочность массы в этот период сушки, то в изделиях образуются трещины.

Опасность растрескивания массивных изделий при неравномерной усадке в начальный период сушки или при быстром испарении больших количеств остаточной влаги во время обжига является основной причиной, которая вынуждает применять экономически невыгодные затяжные режимы при сушке крупных изделий горячим воздухом или искать другие методы сушки.

Сушка изоляторов токами высокой частоты (около 107 Гц) отличается тем, что изделия высушиваются без электродов, приспособленных к размерам и форме изделий. Массивные изделия, например крупные изоляторы, находясь в высокочастотном контуре, прогреваются по всему объему. При этом благодаря быстрому прогреву изделия по всей толщине, срок сушки сокращается в несколько раз по сравнению с сушкой нагретым воздухом. Внутренние участки изделия сохраняют в процессе сушки более высокую температуру, чем наружные, так как влага быстро испаряется с поверхности изделия. Это создает благоприятные условия для выхода влаги к поверхности и обусловли-



васт равномерность прогрева изделия. Наиболее благоприятные результаты получаются при сушке цилиндрических болванок для обточки изоляторов, а наименее выгодные — при сушке пустотелых изделий с различной толщиной стенок. При сушке используется ток промышленной частоты, сила тока 0,8–1 А, напряжение  $380 \pm 10$  В. Высокочастотная сушка применяется при изготовлении таких изделий, которые в паровых и воздушных сушилках нельзя высушить без больших отходов. Отрегулированный режим подвялки — 18/12, т.е. в течение 18 мин идет нагрев заготовок проходящим током, а в последующие 12 мин ток не поступает и заготовки остывают. Двери камеры открывают с двух сторон для воздухообмена.

## **8.6. Обжиг изоляторов**

Электрофарфор обжигают в печах периодического действия и туннельных печах непрерывного действия. Чаще применяют электрические печи.

В круглых печах периодического действия при использовании твердого топлива изоляторы обжигают в капсулах. Для предохранения ребристых изоляторов больших размеров (бушингов) от резкого действия пламени (и от золы при твердом топливе) служат сборные шамотные кольца и крышки.

Бескапсельная загрузка вагонеток при обжиге на природном газе дает благоприятные показатели лишь при использовании каркаса из тонких огнеупорных плит для укладки на них крупных изоляторов. При обжиге мелких изделий целесообразно использовать полуоткрытые капсулы. При комбинированной загрузке печных вагонеток капсулы с изоляторами устанавливают по бокам вагонетки, а в средней части вагонетки устраивают этажерку из огнеупорных плит.

## 8.7. Глазурование изделий ЭТФ

Для изоляторов наружной установки используют глазурь коричневого цвета. Химический состав глазурей приведен в табл. 18.

Таблица 18

Химический состав глазури (содержание оксидов, мас. %)

Цвет глазури	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Δm <sub>прк</sub>
Коричневая	59,8– 60,5	16,14– 16,60	1,08– 1,66	2,16– 3,22	2,74– 3,82	1,18– 3,54	2,27– 2,80	2,54– 2,62	6,74– 7,07
Белая	72,21	16,25	0,34	(0,24)	4,01	2,47	2,37+ 2,11	—	—

В шихтовый состав белой глазури входят: полевой шпат, кварцевый песок, бой, мельничные добавки: глина и каолин. Для коричневых глазурей в шихтовый состав вводят дополнительно доломит, марганцевую и хромовую руду. Длительность помола глазурной шихты составляет 18–20 ч на 3000 кг, остаток на сите — 0056 должен составлять не более 0,03–0,05 %.

Глазурь определяет величину поверхностного сопротивления изолятора. У белых и цветных глазурей эта величина ( $R_s$ ) [Ом] примерно одинаковая.

Цвет глазури изолятора оказывает косвенное влияние на перекрытия изоляторов. В утренние часы на линиях с подвесными изоляторами выпадает роса. Установлено, что на эти часы приходится наибольшее количество выходящих из строя изоляторов. В меньшей степени авариям подвергаются окрашенные изоляторы. Глазури, окрашенные в темный цвет, быстрее нагреваются лучами солнца и освобождаются от росы, что ведет к увеличению поверхностного сопротивления изолятора и ликвидации разрядов.

После политого обжига производят армирование изделий. Материал арматуры — сталь, серый или ковкий чугун. Арматура — для закрепления изолятора в электрических устройствах.

Стадии армирования: механическая подготовка арматуры, приготовление армирующего состава (портландцемент, серный цемент), сборка изолятора, заполнение швов армирующим составом, фиксация, пропарка для увеличения прочности шва, нанесение защитного покрытия и консервация.

### **8.8. Технические требования к электротехническому фарфору**

Для производства изоляторов используют фарфоровую массу, отвечающую требованиям первой группы фарфора:

**Свойства ЭТФ**

Свойство	Величина
Предел прочности при растяжении, не менее, МПа неглазурованные глазурованные	30 35
Предел прочности при статическом изгибе, МПа неглазурованные глазурованные	60 70
Предел прочности при ударном изгибе, кДж/см <sup>2</sup> , не менее	1,8
Предел прочности при сжатии, не менее, МПа (ГОСТ 20419—83)	450
Стойкость фарфора к термоударам, °С, не менее неглазурованные глазурованные	160 170
Водопоглощение, %	0

Свойство	Величина
Открытая пористость	Отсутствие прокрашивания (поры должны быть только закрытые, определение — в прокрашенной жидкости)
Удельное объемное сопротивление при постоянном токе, Ом·см, не менее при температуре: 20 °С 200 °С	$10^{12}$ $10^8$
Электрическая прочность при переменном токе промышленной частоты 50 Гц, кВ/мм, не менее	30
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц, не менее	0,03 или 0,025 (высоковольтный, но низкочастотный материал)
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ при переменном токе промышленной частоты 50 Гц	5–7
ТКЛР в диапазон температур 20–100 °С, К <sup>-1</sup>	$(3,5–5,5) \cdot 10^{-6}$

Определение напряжений готовых изделий [21]:

1. Выдерживаемое напряжение в сухом состоянии и под дождем (на различных заводах различные установки), [кВ];
2. Пробивное напряжение;
3. Выдерживаемое импульсное напряжение;
4. Длина пути утечки тока, мм (не менее 265 для ШФ-10);
5. Нормированная механическая разрушающая сила при изгибе или растяжении, не менее 130 кН.

### 8.9. Пути повышения качества высоковольтного фарфора

1. Повышение дисперсности исходных сырьевых материалов. Это приведет к повышению степени однородности структуры материала и повышению его электромеханической прочности

(использование нового помольного оборудования — струйные мельницы, вибропомол с использованием ПАВ). Применение мокрого помола приводит к повышению механической прочности получаемого материала.

2. Изменение минерального состава фарфора (уменьшение содержания полевого шпата и введение в состав фарфора кристаллообразующих добавок). Увеличение механической прочности придает введение  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  (циркон). Циркон и муллит имеют близкие ТКЛР —  $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , следовательно, не будет возникать дополнительных напряжений при обжиге фарфора. Возможно введение в этих же целях диопсида. Если диопсида в массе много, более 15 %, кроме анортита в ЭТФ будет содержаться и диопсид.

В состав ЭТФ перспективно вводить добавки редкоземельных элементов. Важно очень равномерно распределять малую добавку редкоземельного оксида (табл. 19).

Таблица 19

## Изменение фазового состава электротехнического фарфора

Вид фарфора	Фазовый состав, %			
	стекло	муллит	кварц	корунд
Производственный полевошпатовый (ЮУАИЗ)	55	26	19	—
Глиноземистый	43	27	18	12
Высококварцевый	55	20	25	—
Диопсидовый (5 % к составу ЮУАИЗ сверх 100 %)	41,51	13,12	36,05	Анортит 9,32

3. Кристаллизация стеклофазы ЭТФ (ситаллизация стеклофазы). Приводит к повышению механической прочности материала.

---

## Библиографический список

1. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / под ред. проф. И. Я. Гузмана. Москва : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. 496 с.
2. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. 2-е изд., перераб. и доп. Санкт-Петербург : Стройиздат (Ленингр. отделение), 1975. 592 с.
3. Крупа, А. А. Химическая технология керамических материалов : учеб. пособие / А. А. Крупа, В. С. Городов. Киев : Выща шк., 1990. 399 с.
4. Кашеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров : учеб. пособие / И. Д. Кашеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. Москва : Интернет Инжиниринг, 2007. 752 с.
5. Куколев, Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г. В. Куколев. Москва : Высш. шк., 1966. 463 с.
6. Булавин, И. А. Технология фарфорового и фаянсового производства / И. А. Булавин, А. И. Августиник, А. С. Жуков ; под ред. И. А. Булавина. Москва : Легкая индустрия, 1975. 448 с.
7. Семериков, И. С. Основы технологии художественной керамики : учеб. пособие / И. С. Семериков, Н. А. Михайлова. Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 264 с.
8. Балкевич, В. Л. Техническая керамика : учеб. пособие для вузов / В. Л. Балкевич. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Стройиздат, 1984. 256 с.
9. Кайнарский, И. С. Процессы технологии огнеупоров / И. С. Кайнарский. Москва : Металлургия, 1969. 352 с.
10. Семериков, И. С. Химическая технология керамики : учебно-методическое пособие / И. С. Семериков, Н. А. Михайлова. Екатеринбург : УрФУ, 2011. 114 с.
11. Андрианов, Н. Т. Практикум по технологии керамики : учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, А. В. Беляков, А. С. Власов. Москва : ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. 336 с.

12. Попильский, Р. Я. Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. Москва : Металлургия, 1983. 176 с.
13. Прокофьев, В. Ю. Методологический подход к выбору оптимальных свойств формовочных масс для экструзии / В. Ю. Прокофьев // Стекло и керамика. 2011. № 1. С. 11–16.
14. Пыжова, А. П. Дефекты тонкокерамических изделий: причины возникновения и способы устранения / А. П. Пыжова, В. В. Коробкинов, В. С. Косов. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Легпромбытиздат, 1993. 176 с.
15. Мороз, И. И. Фарфор, фаянс, майолика / И. И. Мороз. Киев : Техника, 1975. 352 с.
16. Бердичевский, И. М. Справочник мастера фарфори-ста / И. М. Бердичевский, О. Б. Букия, Н. Т. Замажжина. Москва : Легпромбытиздат, 1992. 224 с.
17. Будников, П. П. Обжиг фарфора / П. П. Будников, Х. О. Геворкян. Москва : Стройиздат, 1972. 112 с.
18. Канаев, В. К. Новая технология строительной керамики / В. К. Канаев. Москва : Стройиздат, 1990. 264 с.
19. Шейнин, Е. И. Механизированный стенд для умывальников / Е. И. Шейнин, Е. С. Бутылева // Стекло и керамика. 1984. № 7. С. 15–16.
20. Шейнин, Е. И. Совершенствование производства санитарных керамических изделий / Е. И. Шейнин, Е. С. Бутылева, М. С. Белопольский. Москва : ВНИИЭСМ, 1981. 39 с.
21. Выдрик, Г. А. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики / Г. А. Выдрик, Н. С. Костюков. Москва : Энергия, 1971. 328 с.
22. Исмазова, Р. Свойства и структура сподуменового фарфора / Р. Исмазова // Стекло и керамика. 1987. № 7. С. 27–28.
23. Либерман, И. Исключение кварца из состава глиноземистого фарфора для высоковольтных изоляторов / И. Либерман // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 3. С. 18–27.
24. Ахьян, А. М. Производство фарфоровых изоляторов для аппаратов высокого напряжения / А. М. Ахьян. Москва : Госэнергоиздат, 1961. 279 с.

Для заметок

---





*Учебное издание*

**Толкачева Анна Сергеевна  
Павлова Ирина Аркадьевна**

**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ  
ТЕХНОЛОГИИ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ**

Редактор О. С. Смирнова  
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 19.06.2018. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 10,7.  
Уч.-изд. л. 8,6. Тираж 50 экз. Заказ 138.

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>





**ПАВЛОВА ИРИНА АРКАДЬЕВНА**

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология керамики и огнеупоров»



**ТОЛКАЧЕВА АННА СЕРГЕЕВНА**

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Химическая технология керамики и огнеупоров»